Доклады Академии Наук СССР 1934
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

МАТЕМАТИКА

В. Г. ГОГОЛАДЗЕ

К ТЕОРИИ ЗАПАЗДЫВАЮЩИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

(*Представлено академиком И. М. Виноградовым 28 VII 1934*)

Теория запаздывающих потенциалов для обычного волнового уравнения с постоянным коэффициентом

$$\Delta U = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} \qquad [1]$$

была разработана Beltrami (1), Lorentz (2), Poincaré (3) и многими другими учеными. В случае неоднородной среды теория запаздывающих потенциалов была разработана С. Л. Соболевым (4). В настоящей заметке мы докажем основную теорему запаздывающих потенциалов для уравнения

$$L(U) = A_1\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + A_2\frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + A_3\frac{\partial^2 U}{\partial z^2} + a_1\frac{\partial U}{\partial x} + a_2\frac{\partial U}{\partial y} + a_3\frac{\partial U}{\partial z} + a_4 U + f = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 U}{\partial t^2}, \qquad [2]$$

где

$$A_i = A_i(x, y, z),\ a_i = a_i(x, y, z),\ c = c(x, y, z),\ f = f(x, y, z, t). \qquad [3]$$

Эта теорема является обобщением основных свойств запаздывающих потенциалов Lorentz'a и С. Л. Соболева на случай уравнения [2]. Введем функции $\sigma(M, M_0)$ и $\tau(M, M_0)$, свойства которых изложены в заметке „Проблема Коши для обобщенного волнового уравнения“ (5). Пользуемся случаем отметить неточность, допущенную нами в этой заметке. Свойство симметричности функции $\sigma(M, M_0)$, верно только для самосопряженных уравнений. В случае общего уравнения гиперболического типа функция $\sigma(M, M_0)$ существенно не симметрична. Вместо свойства симметричности она обладает другим свойством, именно, если в центральном поле точка M закреплена и M_0 меняется, функция σ удовлетворяет сопряженному уравнению

$$2\left(A_1^0\frac{\partial\sigma}{\partial x_0}\frac{\partial\tau}{\partial x_0} + A_2^0\frac{\partial\sigma}{\partial y_0}\frac{\partial\tau}{\partial y_0} + A_3^0\frac{\partial\sigma}{\partial z_0}\frac{\partial\tau}{\partial z_0}\right) + \sigma\left(A_1^0\frac{\partial^2\tau}{\partial x_0^2} + A_2^0\frac{\partial^2\tau}{\partial y_0^2} + A_3^0\frac{\partial^2\tau}{\partial z_0^2} + a_1^0\frac{\partial\tau}{\partial x_0} + a_2^0\frac{\partial\tau}{\partial y_0} + a_3^0\frac{\partial\tau}{\partial z_0}\right) = 0 \qquad [4]$$

Рассмотрим в четырехмерном пространстве (M, t) произвольную поверхность

$$S(M, t) = 0 \qquad [5]$$

Мы предполагаем, что поверхность

$$S(M, t - \tau) = 0 \qquad [6]$$

в трехмерном пространстве M для фиксированного t и M_0 замкнутая и содержит M_0 внутри себя.

Рассмотрим в пространстве Римана соответственную уравнению [2] интегрируемую функцию $\psi(M, t)$ — „плотность“.

moreover, equation $S(M, t) = 0$ does not depend on time, then formula [8] gives the usual expression for the properties of classical retarding potentials. Lastly, if we assume S and ψ not to depend on time, we obtain the formulae of the ordinary theory of potentials of volume masses. By the way, our formula [8] contains, as a particular case, the results of De-Donder and Miegheim (6).

Steclov-Physico-Mathematical Institute
of the Academy of Sciences.
Moscow.

Received
28. VII. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1 E. Beltrami. Sull'espressione analitica del principio di Huyghens. Atti dei Lincei (1898). 2 Lorentz. Theory of Electrons. Leipzig, 1909. 3 H. Poincaré. Rendiconti del circolo dei Matematici di Palermo, XXI, 1906. 4 С. Л. Соболев. Волновое уравнение для неоднородной среды. 1930. 5 В. Гоголадзе. ДАН, т. I, № 4, p. 166, 1934. V. Gogoladze. C. R. Acad. Sci. URSS, V. I, № 4, p. 169, 1934. 6 I. Van-Miegheim. Bull. de l'Acad. roy. de Belg., Cl. des Sci., 1930.

ФИЗИКА

А. Д. ГОЛЬДГАММЕР

О МЕХАНИЗМЕ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 1 VII 1934*)

1. Молекулярно-кинетическая теория жидкости представляет чрезвычайные трудности. В виду этого для понимания процессов в жидкости в частности механизма внутреннего трения, приходится переносить на жидкость или газовые представления или результаты теории твердых тел (1).

На первый путь вступил еще, в 1903 г. Егер (2) введший понятие „идеальной" жидкости. Егер переносит на жидкость газовые законы, с учетом протяженности молекул и вместо известного максвелловского значения для коэффициента вязкости:

$$\eta = \frac{1}{3} n m \lambda \bar{c}, \qquad [1]$$

где n — число молекул в 1 см^3, m — масса молекулы, λ — средний свободный путь и $\bar{c}$ — средняя скорость, получает (3):

$$\eta = \frac{Pr}{c}, \qquad [2]$$

где r — радиус молекулы и P — внутреннее давление в жидкости. Формула [2] неточна в численном коэффициенте, поэтому в ней не существенно различие между средней и средней квадратичной скоростью. Например если в [1] вместо $\frac{1}{3}$ взять по Энскогу справедливое для упругих шариков число $\frac{1}{2}$ (4) то в [2] появится сомножитель $\frac{3}{2}$. Затем радиус молекулы r в[2] заменяет средний свободный путь в [1], тогда как последний должен быть несколько больше чем r.

Формула [2] дает неправильную температурную зависимость вязкости.

2. Температурный ход коэффициента вязкости для многих жидкостей при атмосферном давлении с большей степенью точности передается эмпирической формулой Бачинского (5)

$$\eta = \frac{c}{v - \omega}, \qquad [3]$$

где v удельный объем, а c и ω постоянные. При этом: 1. ω близка к постоянной b в уравнении фан дер Ваальса. Для 19 веществ, просчитанных Бачинским, отношение $\frac{\omega}{v_k}$, где v_k критический объем, колеблется в пределах от 0.300 до 0.322. 2. На тех же жидкостях Бачинский показал, что

$$c = 3.58 \cdot 10^{-5} \frac{T_k^{1/2} v_k^{1/3}}{M^{1/6}},$$

где M — молекулярный вес, T_k — критическая температура и v_k — критический объем 1 г. Число $3.58 \cdot 10^{-5}$ есть среднее из отдельных значений, колеблющихся от $3.34 \cdot 10^{-5}$ до $3.74 \cdot 10^{-5}$.

Чрезвычайная простота формулы Бачинского, содержащей всего две постоянные и один переменный параметр заставляет думать, что ею правильно схвачен закон изменения вязкости, несмотря на то, что она применима не во всех случаях (ассоциированные жидкости, вязкость при больших давлениях). Поэтому всякая теория вязкости должна объяснить [3]. Этой проблеме посвящено много работ из которых мы указываем последние ([6]).

3. Вычисление коэффициента вязкости η сводится к сравнению гидродинамических формул, в которых η входит как параметр с формулами, относящимися к тому же самому процессу, но полученных молекулярно-кинетически. В качестве такой формулы, начиная с Максвелла берут обычно выражение $F = \eta \frac{dv}{dz}$ являющееся определением η. Однако молекулярно-кинетический вывод связи между F и $\frac{dv}{dz}$ для случая жидкости значительно труднее чем для газа. Мы попробуем поэтому сравнить между собою сопротивление, испытываемое шариком при движении в жидкости или газе, найденное молекулярно кинетически ([7]):

$$F = M \frac{\bar{c}}{l} v \frac{m}{M+m} \frac{\frac{4}{3} M + m}{M + \frac{4}{\pi} m} \qquad [4]$$

[M — масса шарика, m — молекул, $\bar{c}$ — их средняя скорость, v — макроскопическая скорость шарика получающаяся под действием силы F и l — средний свободный путь шарика] с формулой Стокса, которая повидимому справедлива вплоть до шариков молекулярных размеров ([8]). Учитывая, что для таких шариков внешнее трение должно быть равно нулю, мы в аналогии с [4] напишем ([9])

$$F = 4\pi\eta r v, \qquad [5]$$

где r радиус шарика. Полагая $M = m$ из [4] и [5] находим:

$$\eta = \frac{0.513}{4\pi} \frac{m}{r} \frac{\bar{c}}{l} = \frac{0.513}{4\pi} \frac{m}{r} \frac{1}{\tau}, \qquad [6]$$

где τ — среднее время между двумя столкновениями.

4. Формула [4] получена в предположении, что молекулы упругие несжимаемые шарики не оказывающие друг на друга (исключая момента удара) сил взаимодействия. Поэтому [6] должно быть эквивалентно формуле Егера [2]. Действительно, беря известные выражения для l и P

$$\left[l = \frac{1}{\sqrt{2}\, 4\pi r^2 n}; \quad P = \frac{1}{3} nmc^2 \right]$$

и не делая различия между средней и средней квадратичной скоростью, получаем:

$$\eta = \frac{0.513}{4\pi}\frac{mc^2}{rc}\sqrt{2}\cdot 4\pi r^2 n = \sqrt{2}\cdot 0.513\cdot 3\cdot\frac{1}{3}nmc^2\frac{r}{c} = 2.18\frac{Pr}{c},$$

т. е. исправленную в выше указанном смысле [2].

5. Предположение о несжимаемости молекул для случая жидкости, где длина свободного пути мала, не соответствует действительности даже в первом приближении. В виду этого для жидкостей l должно зависеть от скорости движения молекул и, вообще говоря, от объема. Может быть последним обстоятельством можно объяснить неприменимость формулы Бачинского при больших давлениях. Не останавливаясь на этом и ограничиваясь случаем когда жидкость находится под атмосферным давлением, мы положим:

$$l = l_0[1 - f(T)], \qquad [7]$$

где l_0 — длина среднего свободного пути, соответствующая несжимаемым молекулам и $f(T)$ — убывающая функция температуры, стремящаяся к нулю. В этих условиях для l_0 справедливо ([10]):

$$l_0 = \frac{V - \alpha S_0}{\sqrt{2}\,4\pi r^2 N}, \qquad [8]$$

где S_0 — фактический объем всех молекул, числом N находящихся в объеме V, а α — численный коэффициент меньший 4. Например для воды Ленард ([7]) считает вероятным $\alpha = 2.8$, для не очень сжатого газа Егер находит $\alpha = 2.5$ и т. д.

Из [6], [7] и [8] следует:

$$\eta = 0.513\sqrt{2}\,\frac{Nmr}{V - \alpha S_0}\,\frac{\bar{c}}{1 - f(T)} = \frac{0.726\,M\sqrt{\frac{8R}{\pi M}}}{V - \alpha S_0}\,\frac{\sqrt{T}}{V - f(T)}.$$

Для того чтобы это совпадало с [3] необходимо чтобы: $\frac{\sqrt{T}}{1 - f(T)} = \text{const}$.

Пусть $f(T)$ обращается в нуль при критической температуре. Тогда беря моль вещества и вводя удельные объемы v и s_0:

$$\eta = \frac{0.726\,r\sqrt{8R_0}\sqrt{T_k}}{\sqrt{\pi}\sqrt{M}(v - \alpha S_0)}.$$

Для констант ω и c Бачинского получаем:

$$\omega = \alpha S_0; \qquad c = \frac{0.726\,r\sqrt{8R_0}\sqrt{T_k}}{\sqrt{\pi}\sqrt{M}}.$$

Для многих веществ постоянная b фан дер Ваальса: $b = \frac{v_k}{2}$, где v_k критический объем.([11]) Считая $\alpha = 2.5$, имеем:

$$\alpha S_0 = 2.5\,\frac{b}{4} = \frac{2.5}{8}v_k; \qquad \frac{\alpha S_0}{v_k} = 0.31,$$

как и должно быть. Далее:

$$S_0 = N_0\,\frac{4}{3}\pi r^3; \qquad r = \left(\frac{3S_0}{4\pi N_0}\right)^{1/3} = \left(\frac{3S_0}{4\pi N_0}\right)^{1/3} M^{1/3} = \left(\frac{3v_k}{32\pi N_0}\right)^{1/3} M^{1/3}$$

и

$$c = \frac{0.726\sqrt{8R_0}}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{3}{32\pi N_0}\right)^{1/3}\frac{T_k^{1/2}v_k^{1/3}}{M^{1/6}} = 3.87\cdot 10^{-5}\,\frac{T_k^{\frac{1}{2}}v_k^{1/3}}{M^{1/6}},$$

что в виду недостоверности связи между r и v_k, а также возможно неточного значения критических объемов, которыми пользовался Бачинский, следует рассматривать как полное согласие с опытом.

Физико-математический институт
им. В. А. Стеклова Академии Наук.
Ленинград.

Поступило
25 VI 1934.

PHYSIK

ÜBER DEN MECHANISMUS DER VISKOSITÄT DER FLÜSSIGKEITEN

Von A. GOLDHAMMER

(*Vorgelegt von S. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. I. VII. 1934*)

1. Die molekular-kinetische Theorie der Flüssigkeit bietet ausserordentliche Schwierigkeiten. Daher ist man darauf angewiesen zum Verständnis der Prozesse in der Flüssigkeit, besonders des Mechanismus der inneren Reibung, die Vorstellungen über die Gase und die Resultate der Theorie der festen Körper auf die Flüssigkeit zu übertragen (1).

Den ersten Weg hat schon im J. 1903 Jäger(2) betreten, der den Begriff einer „Idealflüssigkeit" in die Wissenschaft eingeführt hatte.

Jäger übertrug auf die Flüssigkeit die für Gase geltenden Gesetze mit Berücksichtigung der Ausdehnung der Moleküle und Ersetzung des Maxwellschen Viskositätskoeffizienten:

$$\eta = \frac{1}{3} nm\lambda\bar{c}, \qquad [1]$$

wo n — die Zahl der Moleküle in 1 cm^3, m die Molekülmasse, λ den mittleren freien Weg und $\bar{c}$ die mittlere Geschwindigkeit bedeutet, durch

$$\eta M\frac{P\cdot r}{c}, \qquad [2]$$

wo r den Radius und P den inneren Druck der Flüssigkeit bezeichnet (3). Die Formel [2] ist in ihrem Zahlenkoeffizient ungenau und darum ist in ihr der Unterschied der mittleren und der mittleren quadratischen Geschwindigkeit unwesentlich. Z. B. nimmt man nach Enskog statt $\frac{1}{3}$ die für die elastischen Kugeln richtige Zahl $\frac{1}{2}$ (4), so wird in [2] der Mitfaktor $\frac{3}{2}$ erscheinen; sodann ersetzt der Molekülradius r in [2] den mittleren freien Weg in [1], wiewohl der letztere etwas grösser als r sein muss.

Die Formel [2] ergibt eine gänzlich unrichtige Temperaturabhängigkeit der Vis osität.

2. Der Temperaturgang des Viskositätskoeffizienten wird für viele Flüssigkeiten bei Atmosphärendruck mit einem hohen Genauigkeitsgrad durch die Formel Batschinskis wiedergegeben (5)

$$\eta = \frac{c}{v-\omega}, \qquad [3]$$

in der v das spezifische Volumen, c und ω Konstanten bezeichnen. Dabei ist

1) ω sehr nahe der Konstante b in der Gleichung von van der Vaals. Für 19 Stoffe, die von Batschinski durchgezählt wurden, schwankt das Verhältnis $\frac{\omega}{v_k}$, in dem v_k das kritische Volumen, in den Grenzen von 0.300 bis 0.322, bedeutet.

2) Batschinski hat an ebensolchen Flüssigkeiten gezeigt, dass:

$$c = 3.58 \cdot 10^{-5} \frac{T_k^{1/2} v_k^{1/3}}{M^{1/6}},$$

wo M das Molekulargewicht, T_k die kritische Temperatur und V_k das kritische Volumen 1 g bezeichnen. Die Zahl $3.58 \cdot 10^{-5}$ ist der mittlere von den zwischen $3.34 \cdot 10^{-5}$ und $3.74 \cdot 10^{-5}$ schwankenden Werten.

Die ausserordentliche Einfachheit der Formel Batschinskis, die nur 2 Konstanten und einen variablen Parameter enthält, führt zur Annahme, dass sie in richtiger Weise das Variationsgesetz der Viskosität erfasst, obgleich sie nicht in allen Fällen anwendbar ist (assoziierte Flüssigkeiten, Viskosität unter hohem Druck). Darum muss jede Viskositätstheorie die Formel [3] erklären können. Diesem Problem sind viele Arbeiten, von denen wir die neuesten nennen, gewidmet (6).

3. Die Berechnung des Viskositätskoeffizienten führt sich auf die Vergleichung der hydrodynamischen Formeln, die η als Parameter enthalten, mit solchen Formeln zurück, die sich auf denselben Prozess beziehen, aber auf molekulär-kinetischem Wege gewonnen werden. Man nimmt, gewöhnlich, von Maxwell angefangen, für eine solche Formel den Ansatz:

$$F = \eta \frac{\partial v}{\partial z},$$

der eine Bestimmung von η darstellt. Aber die molekulär-kinetische Schlussfolgerung über die Verbindung von F mit $\frac{\partial v}{\partial z}$ ist inbezug auf die Flüssigkeit schwerer als inbezug auf das Gas. Wir wollen darum den Versuch einer Vergleichung des Widerstandes einer Kugel bei der Bewegung in einer Flüssigkeit oder in einem Gas, der auf molekulär-kinetischem Wege gefunden wurde (7), mit der Formel von Stokes machen.

Die molekulär-kinetisch gewonnene Widerstandsformel hat folgende Gestalt:

$$F = M \frac{\bar{c}}{l} v \frac{m}{M + m} \frac{\frac{4}{3} M + m}{M + \frac{4}{\pi} m}, \qquad [4]$$

wo M die Masse der Kugel, m die Molekülmasse, $\bar{c}$ ihre mittlere Geschwindigkeit, v die unter der Einwirkung der Kraft F gewonnene makroskopische Geschwindigkeit der Kugel und l den mittleren freien Weg der Kugel bedeuten (8).

Die Formel von Stokes ist allem Anschein nach für Kugeln auch von molekularen Grössen richtig. Indem wir berücksichtigen, dass für solche Kugeln die aüssere Reibung gleich Null sein muss, können wir analog zu [4] schreiben (9)

$$F = 4\pi\eta r v, \qquad [5]$$

wo r den Radius der Kugel bezeichnet. Indem wir $M = m$ aus [4] und [5] einsetzen, erhalten wir:

$$\eta = \frac{0.513}{4\pi} \frac{m}{r} \frac{\bar{c}}{l} = \frac{0.513}{4\pi} \frac{m}{r} \frac{1}{\tau}, \qquad [6]$$

wo τ die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstössen bezeichnet.

4. Die Formel [4] wurde unter der Voraussetzung gewonnen, dass die Moleküle elastische, unzusammendrückbare Kugeln, die gegenseitig auf einander keine Krafteinwirkung (den Moment des Zusammenstosses ausgenommen) ausüben, sind. Darum muss [6] der Formel Jägers [2] äquivalent sein. Wirklich, wenn wir die bekannten Ansätze:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\, 4\pi r^2 n}; \qquad P = \frac{1}{3} nmc^2$$

nehmen und keinen Unterschied zwischen der mittleren und der mittleren quadratischen Geschwindigkeit machen, erhalten wir:

$$\eta = \frac{0.513}{4\pi} \frac{mc^2}{rc} \sqrt{2}\, 4\pi r^2 n = \sqrt{2}\, 0.513 \cdot 3 \cdot \frac{1}{3} nmc^2 \frac{r}{c} = 2.18 \frac{Pr}{c},$$

d. h. eine im obenerwähnten Sinne verbesserte Formel [2]. Die Annahme der Unzusammendrückbarkeit der Moleküle entspricht für Flüssigkeiten, wo die Länge des freien Weges gering ist, nicht der Wirklichkeit, nicht einmal in der ersten Annäherung. Infolgedessen muss l in den Flüssigkeiten von der Geschwindigkeit der Molekülbewegung oder, allgemein gesprochen, vom Volumen abhängen. Vielleicht erklärt letzterer Umstand die Unverwendbarkeit der Formel Batschinskis bei hohem Druck. Wir bleiben darauf nicht stehen und beschränken uns auf die Fälle, wenn die Flüssigkeit unter Atmosphärendruck sich befindet. Wir setzen:

$$l = l_0 [1 - F(\tau)], \qquad [7]$$

wo l_0 die Länge des mittleren freien Weges, die den unzusammendrückbaren Molekülen entspricht, und $F(\tau)$ die abnehmende Temperaturfunktion, die Null zustrebt, bedeuten.

Unter diesen Bedingungen ist für l_0 folgender Ansatz richtig ([10]):

$$l_0 = \frac{v - \alpha S_0}{\sqrt{2}\, 4\pi r^2 N}, \qquad [8]$$

wo S_0 das faktische Volumen aller Moleküle, die in der Anzahl N sich im Volumen V befinden, bedeutet und α den Zahlenkoeffizient, der kleinen als 4 ist. Z. B. hält es Lenard ([7]) inbezug auf das Wasser für wahrscheinlich, dass $\alpha = 2.8$ ist, für ein mässig komprimiertes Gas findet Jäger $\alpha = 2.5$ u. s. w.

Aus [6], [7[und [8] folgt:

$$\eta = 0.513 \sqrt{2} \frac{Nmr}{v - \alpha S_0} \frac{\bar{c}}{1 - f(\tau)} = \frac{0.726\, M \sqrt{\frac{8R}{\pi M}}}{v - \alpha S_0} \frac{\sqrt{\tau}}{1 - f(\tau)}.$$

Damit dieses mit [3] übereinstimme, muss:

$$\frac{\sqrt{\tau}}{1 - f(\tau)} = \text{const.}$$

Es werde $f(\tau)$ bei kritischer Temperatur zu Null. Wenn wir dann ein Moll Stoff nehmen und die spezifischen Volumina v S_0 einführen, erhalten wir:

$$\eta = \frac{0.726 r \sqrt{8 R_0} \sqrt{\tau_k}}{\sqrt{\pi} \sqrt{M} (v - \alpha S_0)}.$$

Für die Konstanten ω und c von Batschinski erhalten wir:

$$\omega = \alpha S_0; \qquad c = \frac{0.726 r \sqrt{8 R_0} \sqrt{\tau_k}}{\sqrt{\pi} \sqrt{M}}.$$

Für viele Stoffe ist die Konstante b von van der Waals:

$$b = \frac{v_k}{2}$$

wo v_k das kritische Volumen bedeutet [11]. Setzen wir $\alpha = 2.5$, dann erhalten wir:

$$\alpha S_0 = 2.5 \frac{b}{4} = \frac{2.5}{8} v_k; \qquad \frac{\alpha S_0}{v_k} = 0.31$$

wie es auch sein muss. Weiter:

$$S_0 = N_0 \frac{4}{3} \pi r^3; \qquad r = \left(\frac{3 S_0}{4 \pi N_0}\right)^{1/3} = \left(\frac{3 S_0}{4 \pi N_0}\right)^{1/3} M^{1/3} = \left(\frac{3 v_k}{32 \pi N_0}\right)^{1/3} M^{1/3}$$

und

$$c = \frac{0.726 \sqrt{8 R_0}}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{3}{32 \pi N_0}\right)^{1/3} \frac{T_k^{1/2} v_k^{1/3}}{M^{1/6}} = 3.87 \cdot 10^{-5} \frac{T_k^{1/2} v_k^{1/3}}{M^{1/6}}.$$

Infolge der Unbestimmtheit der Verbindung zwischen r und v_k und der Möglichkeit der Ungenauigkeit der werte der von Batschinski verwendeten kritischen Volumina darf man diesen Ansatz als mit dem Experiment völlig übereinstimmend betrachten.

Stekloff'sches physikalisch-mathematisches Institut der Akademie der Wissenschaften. Leningrad.

Eingegangen d. 25. VI. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] E. N. da Anrade. Phil. Mag., 17, 496, 1934. [2] G. Jäger. Ann. d. Phys., 11, 1077, 1903; Handb. der Phys., Bd. IX. [3] Handb. der Phys., Bd. IX, S. 457. [4] Handb. der exper. Phys., Bd. 8, T. 2, S. 623. [5] A. I. Batchinski. ZS. f. phys. Chem., 84. 643, 1913. [6] А. С. Предводителев. Жур. экс. и теор. физики, т. 1, вып. 3, 217 и 230, 1933. A. Predvoditelev. ZS. für experim und theor. Physik, Bd. I, Lief. 3, 217 u. 230, 1933. — М. Ф. Широков. Ibid., стр. 237. M. Sirokov. Ibid., S. 237. — R. O. Herzog nd H. Kuclar. ZS. f. Phys., 80, 217, 83, 28, 1933. [7] P. Lenard. Ann. d. Phys., 60, 329, 1919; 61, 665, 1920. — P. Epstein. Phys. Rev., 23, 710, 1924. [8] A. Einstein. Ann. d. Phys., 19, 289, 1906. — Z., f. Koll., 27, 137, 1920. [9] W. Lamb. Hydrodynamics. 4 Aufl., S. 593, 1916. [10] I. D. van der Waals. Over de contituiteit etc. Leiden, 1873. — G. Jäger. Wien. Ber. (2a), 105, 97, 1896. [11] Handb. d. Phys., Bd. X., S. 144.

ФИЗИКА

В. А. ИОФФЕ

ЭФФЕКТ КЕРРА В РАСТВОРАХ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 3 VII 1934)

Керровская постоянная молекулы нитробензола в газе приблизительно в 20 раз больше, чем в жидкости. Очевидно, что уменьшение Керровской постоянной вызывается ассоциацией. Пользуясь методом разведенных растворов, можно уничтожить взаимодействие диполей; однако, и тут не оказывается полного согласия с теорией, так как диполь поляризует окружающие недипольные молекулы, благодаря чему уменьшается его эффективный момент.

Стуарт и Фолькман [1] измеряли Керровскую константу растворов нитробензола в целом ряде растворителей при очень малых концентрациях — от 0.1 до 1 Mol/proc. Полученные ими результаты указывают на значительное влияние среды на величину Керровской константы молекулы.

Целью настоящей работы является выяснение влияния концентрации нитробензола на величину константы молекулы в растворе. Первые измерения были сделаны с растворами нитробензола в парафиновом масле.

Керровская константа определяется следующим образом:

$$B = \frac{\Delta a^2}{lE^2},$$

где Δ — величина двойного лучепреломления в Керровском конденсаторе a — расстояние между пластинами, E — напряжение на пластинах конденсатора, выраженное в единицах CGS, а l — длина пути луча в поле. Для измерения константы B была применена обычная оптическая установка. Керровский конденсатор помещался между двумя перекрещенными николями, и через него пропускался параллельный монохроматизированный светофильтром пучек света. Величина двойного лучепреломления измерялась полутеневым конденсатором Шивесси [2]. Электрическое поле создавалось обыкновенной выпрямительной установкой и измерялось электростатическим вольтметром.

Измеренная зависимость Керровской постоянной B от концентрации раствора нитробензола в парафиновом масле представлена на фиг. 1, кривая I. Кривая, изображающая эту зависимость, может быть разложена на три части. Первая часть исходит из константы чистого парафинового масла и остается прямолинейной до 1.5%; дальше наклон плавно увеличивается и при 4% переходит в другую прямую, с бóльшим наклоном чем у первой, остающуюся прямолинейной до насыщенного раствора (10.5%).

Аналогичные измерения производились с тремя другими растворителями, более определенными по своему химическому составу—бензолом, гептаном и четыреххлористым углеродом. Эти растворители растворяют нитробензол в любых концентрациях, благодаря чему удалось измерить весь ход Керровской константы в растворах, начиная от чистого растворителя до чистого нитробензола. Результаты этих измерений представлены на фиг. 2. Начальные участки кривых (до 10%) изображены на фиг. 1, кривые II, III, IV. Все четыре кривые — одного типа, но заметна существенная количественная разница. Вид этих кривых заставляет предполагать, что

в растворе мы имеем дело с двумя состояниями полярных молекул. Начиная с некоторой, определенной для каждого растворителя, концентрации, дипольный момент растворенных молекул начинает изменяться, что и дает подъем кривой. Для уяснения физического смысла полученных результатов удобнее пользоваться Керровской константой, определенной иначе, чем B, и зависящей только от величин, характеризующих самую молекулу, а именно — молекулярная константа будет равна

$$MK = N\frac{\pi}{27}(\Theta_1 + \Theta_2)(^3)^*$$

где Θ_1 и Θ_2 являются следующими сокращениями:

$$\Theta_1 = \frac{1}{45\,\kappa\,T}\left[(a_1 - a_2)(b_1 - b_2) + (a_2 - a_3)(b_2 - b_3) + (a_3 - a_1)(b_3 - b_1)\right],$$

$$\Theta_2 = \frac{1}{45\kappa^2 T^2}\left[\left(\mu_1^2 - \mu_2^2\right)(b_1 - b_2) + \left(\mu_2^2 - \mu_3^2\right)(b_2 - b_3) + \right.$$
$$\left. + \left(\mu_3^2 - \mu_1^2\right)(b_3 - b_1)\right],$$

где a_1, a_2, a_3 и b_1, b_2, b_3 обозначают электрическую и оптическую поляризации по трем главным осям молекулы, μ_1, μ_2, μ_3 — проэкции постоянного дипольного момента на те же направления, Т — абсолютную температуру, а k — постоянную Больцмана. Молекулярная константа, одной из компонент раствора, вычисляется по правилу аддитивности. Результаты расчета представлены в следующей таблице.

Бензол		Четыреххлористый углерод		Гептан	
C	$MK\cdot10^{-12}$	C	$MK\cdot10^{-12}$	C	$MK\cdot10^{-12}$
0.5%	101	0.9%	111	0.08%	150
0.8	106	2.5	113	0.18	149
2	108	3	108	0.5	150
5	106	5	111	1.2	150
7.5	102	10	102	5	146
10	90.46	20	80	10	142
20	63.6	30	67.5	20	131
				30	123

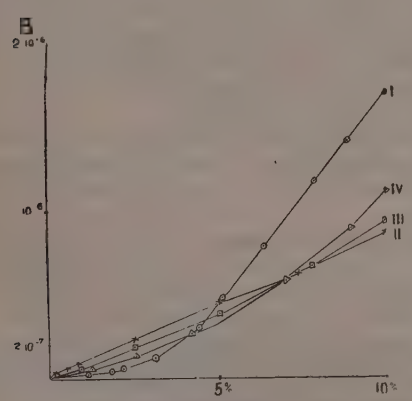
Как видно из таблицы, MK нитробензола до некоторой определенной концентрации остается постоянной, а затем начинает убывать и стремится к MK чистого нитробензола, равной $11.3\cdot10^{-12}$, т. е. уменьшается при переходе к чистому нитробензолу приблизительно в 10 раз.

Повидимому, взаимодействие диполей, уменьшающее момент, начинается только с некоторой концентрации, определенной для каждого растворителя. Эта гипотеза подтверждается измеренной зависимостью константы B от температуры. Согласно теории Дебая ([3]), константа B обратно пропорциональна абсолютной температуре. В случае наличия ассоциированных диполей повышение температуры будет оказывать дво-

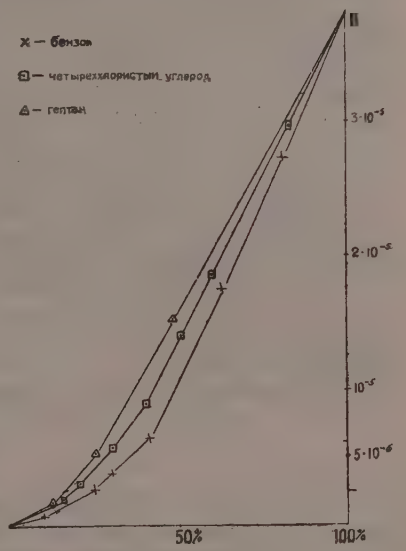
* Подробный вывод этой формулы можно найти в цитированной уже статье Стуарта и Фолькмана.

якое действие; нарушать ориентацию молекулы в поле благодаря возрастанию Броуновского движения и разрушать ассоциацию диполей, что увеличит их эффективный момент. Исходя из этих соображений, можно ожидать, что для растворов, в которых диполи ассоциированы, суммарный эффект будет меньше, чем для растворов с неассоциированными диполями.

Температурная зависимость константы B была измерена для растворов нитробензола в бензоле при трех концентрациях: в 6%, 25% и 60%. Во всех трех случаях зависимость B от температуры была прямолинейна. Отношение $\frac{B_{60^\circ}}{B_{20^\circ}}$ для 25%- и 60%-растворов почти одинаково (для 25%—0.83; для 60%—0.86), а для 60%-ного раствора $\frac{B_{60^\circ}}{B_{20^\circ}} = 0.64$.



Фиг. 1. — Abb. 1.



Фиг. 2. — Abb. 2.

Это подтверждает предположение, что в 6% растворе, находящемся на первоначальном постоянном участке кривой (ср. таблицу), молекулы не ассоциированы.

Эти предположения соответствуют также результатам, полученным Люти в его работе об аномальной дисперсии в растворах нитробензола в вязком минеральном масле типа Shell BL3. Исследуя кривую аномальной дисперсии, автор пришел к заключению, что в растворе диполи существуют в двух состояниях: часть диполей окружена целиком молекулами растворителя, другая же часть находится в ассоциированных группах. При увеличении концентрации все больший и больший процент молекул находится в этих группах.

Таким образом, молекулярная константа нитробензола в растворе остается постоянной до некоторой, определенной для каждого растворителя, концентрации, затем начинает убывать, причем ассоциация диполей в растворе начинается только с этой концентрации.

В заключение приношу мою глубокую благодарность академику С. И. Вавилову, под руководством которого была выполнена работа.

Физико-математический институт
им. В. А. Стеклова Академии Наук.
Ленинград.

Поступило
3 VII 1934.

PHYSIK

DER KERREFFEKT IN LÖSUNGEN

Von W. JOFFE

(*Vorgelegt von S. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 3. VII. 1934*)

Wie bekannt, ist die Kerrkonstante des Nitrobenzolmoleküls 20 mal grösser im Gas als in der Flüssigkeit. Es ist klar, dass die Abnahme der Kerrkonstante durch die Assoziation hervorgerufenwird. Indem man die Methode der verdünnten Lösungen anwendet, knan man die gegenseitige Wirkung der Dipole aufheben; aber auch hier wird keine vollständige Übereinstimmung mit der Theorie erzielt, denn der Dipol polarisiert die umgebenden nichtdipolen Moleküle, wodurch seine effektive Einwirkung vermindert wird. Stuart und Volkmann (1) haben die Kerrkonstante der Nitrobenzollösungen in einer ganzen Reihe von Lösungssmitteln bei sehr geringer Konzentration, von 0.1 bis 1 Mol/Proz. gemessen. Die von ihnen gewonnenen Resultate beweisen eine bedeutende Einwirkung des Mediums auf die Grösse der Kerrschen Molekülkonstante.

Die vorliegende Arbeit setzt sich zum Ziel den Einfluss der Nitrobenzolkonzentration auf die Grösse der Molekülkonstante in einer Lösung festzustellen. Die ersten Messungen wurden an Nitrobenzollösungen ein Paraffinöl ausgeführt.

Die Kerrkonstante wird folgendermassen bestimmt

$$B = \frac{\Delta a^2}{l E^2},$$

wo Δ die Grösse der doppelten Strahlenbrechung im Kerrschen Kondensator, a den Abstand zwischen den Platten, E die Spannung auf den Platten des Kondensators, ausgedrückt in CGS-Einheiten und l die Länge des Strahlenweges im Felde bezeichnen. Für die Messung der Konstante B wurde die gewohnte optische Vorrichtung angewandt. Der Kondensator von Kerr wurde zwischen zwei sich kreuzenden Nikols aufgestellt und durch ihn wurde ein mittels eines Lichtfilters monochromatisiertes Lichtbündel durchgelassen. Die Grösse der doppelten Strahlenbrechung wurde mit Hilfe des Halbschattenkondensators von Szivessy (2) gemessen. Das elektrische Feld wurde durch die gewöhnliche gleichrichtende Vorrichtung geschaffen und mit einem elektrostatischen Voltmeter gemessen. Die gemessene Abhängigkeit der Kerrkonstante B von der Konzentration der Nitrobenzollösung im Paraffinöl ist auf der Abb. 1, Kurve I veranschaulicht. Die diese Abhängigkeit darstellende Kurve ist in 3 Teile zerlegt. Der erste Teil geht von der Konstante des reinen Paraffinöles aus und bleibt geradlinig bis 1.5%; weiterhin wird die Neigung gleichmässig stärker und geht bei 4% in eine andere Gerade mit einer grösseren Neigung als bei der ersten über, die geradlinig bis zur gesättigten Lösung (10.5%) bleibt.

Ähnliche Messungen wurden mit drei anderen Lösungsmitteln vorgenommen und zwar — mit Benzol, Heptan und Tetrachlorkohlenstoff. Diese Media lösen das Nitrobenzol in beliebigen Konzentrationen auf. Infolgedessen konnte man den Gang der Kerrkonstante in Lösungen vom reinen Medium bis zum reinen Nitrobenzol verfolgen. Die Ergeb-

nisse dieser Messungen sind auf der Abb 2 dargestellt. Die Anfangsabschnitte der Kurven (bis zu 10%) veranschaulicht die Abb. 1, Kurven II, III, IV. Alle 4 Kurven gehören einem Typus an, weisen aber eine wesentliche quantitative Differenz auf. Das Bild dieser Kurven führt zur Annahme, dass wir in der Lösung mit zwei Zuständen der polaren Moleküle zu tun haben. Angefangen von einer gewissen, für jedes Lösungsmittel besonders bestimmten Konzentration beginnt der Dipol der aufgelösten Moleküle sich zu ändern, was ein Ansteigen der Kurve bewirkt. Um den physikalischen Sinn der gefundenen Resultate klarzulegen, ist es bequemer, eine Kerrkonstante zu gebrauchen, die anders als B bestimmt ist und nur von solchen Grössen abhängt, die das Molekül selbst charakterisieren; die molekulare Konstante ist dann gleich:

$$MK = N_2 \frac{\pi}{27} (\Theta_1 + \Theta_2),^*$$

wo Θ_1 und Θ_2 folgende Abkürzungen darstellen:

$$\Theta_1 = \frac{1}{45kT} [(a_1 - a_2)(b_1 - b_2) + (a_2 - a_3)(b_2 - b_3) + (a_3 - a_1)(b_3 - b_1)],$$

$$\Theta_2 = \frac{1}{45k^2T^2} [(\mu_1^2 - \mu_2^2)(b_1 - b_2) + (\mu_2^2 - \mu^2_3)(b_2 - b_3) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(b_3 - b_1)],$$

wobei a_1, a_2, a_3 und b_1, b_2, b_3 die elektrische und optische Polarisation nach den 3 Hauptaxen des Moleküls, μ_1, μ_2, μ_3 die Projektionen des Dipols auf dieselben Richtungen, T die absolute Temperatur und k die Konstante von Boltzmann bedeuten.

Die Molekularkonstante einer der Komponenten der Lösung wird nach der Additivitätsregel berechnet. Die Resultate der Berechnung veranschaulicht die folgende Tabelle.

Benzol		Tetrachlorkohlenstoff		Heptan	
C	$MK \cdot 10^{-12}$	C	$MK \cdot 10^{-12}$	C	$MK \cdot 10^{-12}$
0.5%	101	0.9%	111	0.80%	150
0.8	106	2.5	113	0.18	149
2	108	3	108	0.5	150
5	106	5	111	1.2	150
7.5	102	10	102	5	146
10	90.46	20	80	10	142
20	63.6	30	67.5	20	131
				30	123

* Eine ausführliche Ableitung dieser Formel kann man in der schon zitierten Abhandlung von Stuart und Volkmann finden.

Wie aus der Tabelle ersichtlich bleibt die MK bis zu einem gewissen Grade der Konzentration unverändert, aber dann beginnt sie abzunehmen und strebt M. K. des reinen Nitrobenzols die $= 11.3 \cdot 10^{-12}$, d. h. beim Übergang zum reinen Nitrobenzol wird sie ungefähr 10 mal kleiner.

Allem Anschein nach beginnt die gegenseitige Wirkung der Dipole, als reduzierendes Moment, nur bei einem für jedes Lösungsmittel besonders bestimmten Grade der Konzentration. Diese Hypothese wird durch die Messung der Abhängigkeit der Konstante B von der Temperatur bestätigt. Nach der Theorie von Debye ([3]) ist die Konstante B umgekehrt proportional der absoluten Temperatur. Im Falle des Vorhandenseins assoziierter Dipole wird die Erhöhung der Temperatur eine zweifache Wirkung ausüben: erstens, wird sie infolge der Verstärkung der Brownschen Bewegung die Orientation des Moleküls im Felde stören, und zweitens, die Assoziierung der Dipole vernichten, was zu einer Verstärkung ihres effektiven Momentes führen wird. Davon ausgehend kann man erwarten dass in Lösungen mit assoziierten Dipolen der Effekt geringer sein wird als in Lösungen mit nicht assoziierten Dipolen. Die Temperaturabhängigkeit der Konstante B wurde für die Lösungen des Nitrobenzols im Benzol bei drei Konzentrationen gemessen: bei 6%, 25% und 60%. In allen drei Fällen war die Abhängigkeit der Konstante B von der Temperatur geradlinig. Das Verhältnis von $\frac{B\,60^\circ}{B\,20^\circ}$ für 25%- und 60%-Lösungen ist fast des gleiche (für 25% — 0.83, für 60 — 0.86°). Für die 6%-Lösung ist $\frac{B\,60^\circ}{B\,20^\circ} = 0.64$.

Dieses bestätigt die Annahme, dass in der 6%-Lösung, die sich auf dem konstanten Anfangsabschnitt des in der Tabelle dargestellten Verlaufs befindet, die Moleküle nicht assoziiert sind. Diese Annahmen entsprechen auch den Resultaten, die Lutie in seiner Arbeit über die anomale Dispersion in den Lösungen des Nitrobenzols im zähen Mineralöl vom Typus Shell BL3 gewonnen hatte. Bei der Analyse der Kurve der anomalen Dispersion kam er zur Schlussfolgerung, dass in der Lösung die Dipole sich in zwei Zuständen befinden: ein Teil der Dipole ist vollständig von den Molekülen des lösenden Mediums umgeben, der andere Teil bildet assoziierte Gruppen. Bei Verstärkung der Konzentration geht ein immer grösserer Teil der Moleküle in diese Gruppen über.

Die Molekularkonstante des Nitrobenzols bleibt somit bis zu einem gewissen für jedes Lösungsmittel besonders bestimmten Grad der Konzentration konstant, dann beginnt sie abzunehmen, wobei die Assoziierung der Dipole nur bei diesem Konzentrationsgrad beginnt. Zum Schluss spreche ich meinen tiefsten Dank Prof. S. Wawilow aus, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde.

Stekloff'sches physikalisch-mathematisches Institut
der Akademie der Wissenschaften.
Leningrad.

Eingegangen
d. 3. VII. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Stuart und Volkmann. ZS. f. Phys. (B), 83, 444, 1933. [2] Szivessy. Ann. d. Phys. (B), 11, 1931. [3] P. Debye. Handb. d. Radiologie. B. 6.

А. В. БАНОВ и Н. А. ПРИЛЕЖАЕВА

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ПАРОВ ЭТИЛАМИНА

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 28 VI 1934*)

При освещении паров этиламина коротким ультрафиолетовым светом появляется довольно интенсивная флуоресценция, расположенная в области 3700—3600 Å.

Она становится заметной уже при упругости насыщенного пара, соответствующей температуре — 100° С и затем не меняется при повышении упругости до 1 атм. (~ 20° С).

Область ее возбуждения (определенная при монохроматическом разложении возбуждающего света) простирается от 2300 Å до 2800 Å с максимумом примерно у 2500 Å. Спектр флуоресценции не зависит от длины волны возбужденного света.

В спектральном аппарате с малой дисперсией $\left(25\frac{\text{Å}}{\text{mm}}\right)$ он состоит из пяти широких полос, оттененных в фиолетовую сторону, интенсивность которых быстро убывает в сторону длинных волн.*

Длина волн кантов, их волновые числа и соответствующие разности приведены в таблице.

Полосы флуоресценции этиламина

λ в Å	ν cm^{-1}	Δν
2880	34712	
		(1444)
3005	33268	
		(1430)
3140	31838	
		(1405)
3285	30433	
		(1429)
3435	29104	

Тонкую структуру полос обнаружить нельзя даже на снимках с большой дисперсией $\left(6\frac{\text{Å}}{\text{mm}}\right)$. Разность Δν между максимумами полос довольно близка к рамановской частоте этиламине 1450 $см^{-1}$ (1), которую следует приписать колебаниям группы метилена $> CH_2$.

Аналогичное явление (расстояние между максимумами флуоресценции = рамановской частоте) наблюдается и в парах анилина, где проявляются частоты бензольного кольца (2). Отсюда можно заключить: 1) электронный переход в радикале C_2H_5** и 2) последовательность макси-

* Эта же характерная флуоресценция появляется также сильно в парах диэтиламина и очень слабо в метиламине. Так как область ее возбуждения во всех этих случаях одна и та же, то очевидно, что она вызвана загрязнением остальных аминов этиламином. В первых опытах казалось, однако, что она принадлежит диэтиламину. Даже многократной дестилляцией не удалось совершенно разделить эти два амина. Однако после этого флуоресценция в диэтиламине стала значительно слабее. Кроме того, испускание в $(C_2H_5)NH_2$ становится заметным уже при —100° С, в то время как в $(C_2H_5)_2NH$ оно появляется лишь при температуре —40° С. Поэтому эта флуоресценция была приписана этиламину.

** Судя по предварительному сообщению Herzberg'a и Kölsch'a (ZS. f. Elektroch., № 7, 1933) электронный переход группы NH_2 лежит у $\lambda < 2400$ Å. Так как ни аммиак, ни метиламин не флуоресцируют, то естественно и здесь приписать ее не группе NH_2 (или NH), а наличию радикала этила, в случае же ароматических аминов — бензольному кольцу.

мумов приближенно передает ход колебательных квантов группы $>CH_2$ в нормальном состоянии молекулы $(C_2H_5)NH_2$.

Так как, кроме того, область возбуждения лишь незначительно смещена относительно области флуоресценции то испускание должно приводить к нормальному состоянию молекулы, а не сопровождать фотодиссоциацию.

Известно однако, что молекулы этиламина разлагаются при освещении ртутной кварцевой лампой ([3]). Между тем трудно ожидать в спектре ртутной дуги более или менее заметного излучения в области короче 2300 Å ($\lambda \sim 2300$ Å — граница области возбуждения).

Поэтому, если нет предиссоциации, то граница фотодиссоциации $(C_2H_5)NH_2$ должна лежать у $\lambda > 2800$ Å.

Только детальное исследование спектра поглощения может выяснить эти противоречия.

Государственный оптический институт.
Фотохимическая лаборатория. Ленинград.

Поступило
28 VI 1934.

PHYSIK

DAS FLUORESZENZSPEKTRUM DES ÄTHYLAMINDAMPFES

Von A. BANOV und N. PRILEŽAJEVA (Prileshajewa)

(*Vorgelegt von S. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 28. VI. 1934*)

Bei Anregung des Äthylamindampfes mit kurzwelligem ultra-violettem Licht lässt sich eine ziemlich intensive Fluoreszenz im Gebiet 2700—3500 Å beobachten. Sie macht sich schon bei einem Dampfdruck, der einer Temperatur von — 90° C entspricht, bemerkbar und bleibt dann bei Erhöhung des Dampfdruckes bis zu 1 Atm. ($\sim 20°$ C) unverändert. Ihr Anregungsgebiet, das bei monochromatischer Anregung festgestellt wurde, erstreckt sich von 2300 Å bis nach 2800 Å mit einem Maximum bei etwa 2500 Å. Von der erregenden Wellenlänge hängt das Fluoreszenzspektrum nicht ab.

Mit kleiner Dispersion aufgenommen besteht es aus fünf breiten nach violett abschattierten Banden, deren Intensität nach der Seite der langen Wellen hin rasch abnimmt.*

Demnach ist diese Fluoreszenz dem Äthylamin zuzuschreiben.

Die Wellenlängen der Kanten, ihre Schwingungszahlen und die entsprechenden Differenzen sind in folgende Tabelle angegeben.

* Dieselbe charakteristische Fluoreszenz wurde in gleicher Stärke auch im Diäthylamin-und sehr schwach in Methylamindampf beobachtet. Da das Anregungsgebiet in allen diesen Fällen dasselbe bleibt, ist diese Fluoreszenz offenbar durch Verunreinigung der übrigen Amine mit Äthylamin hervorgerufen. Es könnte wohl ein Zweifel entstehen, ob diese Emission dem Äthylamin oder dem Diäthylamin angehört. Auch durch mehrfache sorgfältige Destillation gelang es nicht, diese beiden Amine ganz voneinander zu trennen, doch konnte eine bedeutende Abnahme dieser Fluoreszenz im Diäthylamin festgestellt werden. Ferner ist die Emission in $(C_2H_5)NH_2$ schon bei — 90° C wahrzunehmen, während sie in $(C_2H_5)_2NH$ erst bei — 40° C auftritt.

Die feine Struktur der Banden kann sogar bei Aufnahmen mit grosser Dispersion nicht festgestellt werden. Die Differenz $\Delta\nu$ zwischen den Bandenmaxima der Banden stimmt ziemlich gut mit der Ramanfrequenz 1450 cm^{-1} des Äthylamins (1) überein, welche auf die Schwingungen der Methylgruppe $>CH_2$ zurückzuführen ist. Wenn man beachtet, dass eine analoge Erscheinung auch im Anilindampf beobachtet wird (2) (Abstand zwischen den Intensitätsmaxima der Fluoreszenz = einer Ramanfrequenz des Benzolringes), so darf man diese Übereinstimmung nicht als zufällig ansehen. Daraus folgt: 1) dass der Elektronensprung im Äthylradikal stattfindet* und 2) dass die Reihenfolge der Bandenmaxima annähernd den Verlauf der Schwingungsquanten der $>CH_2$ Gruppe im Normalzustande der Moleküls des $(C_2H_5)NH_2$ wiedergibt. Die nahe Übereinstimmung der Fluoreszenz mit ihrem Anregungsgebiet zeigt ferner, dass die Emission zum Grundzustande des Moleküls führt und nicht etwa die Begleiterscheinung einer Photodissoziation bildet. In scheinbarem Widerspruch dazu steht der Befund von Emeleus und Taylor (3), welche einen Zerfall von Äthylamindampf bei Belichtung mit einer Hg-Quarzlampe beobachtet haben. Es ist nämlich nicht zu erwarten, dass der Hg-Bogen Wellenlängen kürzer als 2300 Å mit merklicher Intensität emittiert. Danach sollte, wenn keine Prädissoziation forhanden ist, die Photodissoziation des $(C_2H_5)NH_2$ bei $\lambda > 2800$ Å erfolgen. Eine genaue Untersuchung des Absorptionsspektrums könnte allein diese Unstimmigkeiten aufklären.

Fluoreszenzbänder des Äthylamindampfes.

λ in Å	ν in cm^{-1}	Δν
2880	34712	
		(1444)
3005	33268	
		(1430)
3140	31838	
		(1405)
3285	30433	
		(1429)
3435	29104	

Photochemisches Laboratorium des
Optisches Institut. Leningrad.

Eingegangen
d. 28. VI. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

1 K. Kohlrausch. Der Smekal-Raman-Effekt. S. 190, 1931. 2 N. Prileshajewa und R. Tschubarow. Acta physicochimica, 1934. 3 Emeleus and Taylor. Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 3370, 1931.

* Nach einer vorläufigen Mitteilung von Herzberg und Kölsch (ZS. f. Elektroch. 39, 572, 1931) erscheint es wahrscheinlich, dass der Elektronensprung von NH_2 bei $\lambda < 2400$ Å liegt. Da weder Ammiak, noch Methylamin Fluoreszenzen aufweisen, ist die Fluoreszenzfähigkeit nicht der Gruppe NH_2, bzw. NH, zuzuschreiben, sondern hier dem Äthylradikal und im Falle von aromatischen Aminen — dem Benzolring.

ГЕОФИЗИКА

В. В. ШАРОНОВ

НОВЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МУТНОСТИ АТМОСФЕРЫ И ВИДИМОСТИ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 3 VIII 1934*)

Для измерения задымленности атмосферы и видимости далеких предметов мною был разработан небольшой прибор — „дымкомер". Он основан на принципе неоднократно уже использованном в аналогичных приборах и состоящем в том, что в поле зрения вводится искусственная мутность, величина которой увеличивается вплоть до исчезновения наблюдаемого объекта. Действие всякой мутной среды на видимость состоит в том, что она, во первых, ослабляет яркость предмета, пропуская часть лучей, равную T и, во-вторых, накладывает на наблюдаемые объекты равномерную яркость b. Если мы наблюдаем контраст, составленный предметом, имеющим яркость B_1 с фоном яркости B_2, то отношение $(B_1 - B_2)/B_1$ будет мерою контраста. Если наблюдение производится через мутную среду — туман, дымку, искусственную мутность прибора — то предмет и фон будут иметь видимые яркости B'_1 и B'_2, связанные с истинными яркостями равенствами:

$$B'_1 = TB_1 + b; \quad B'_2 = TB_2 + b,$$

причем величина контраста будет меньше, чем без мутности. Объект исчезнет в том случае, когда контраст достигнет порога чувствительности глаза ε. В этом случае имеем:

$$\frac{B'_1 - B'_2}{B'_1} = \frac{B_1 - B_2}{B_1 + \frac{b}{T}} = \varepsilon. \qquad [1]$$

Отношение b/T есть мера мутности, необходимой для исчезновения.

„Дымкомер" представляет собою небольшой телескоп (стр. 501), перед объективом O которого движется клин K. Это дает совершенно равномерное угасание яркости объектов во всем поле зрения, причем отношение ослабленной яркости к нормальной определяется известным равенством:

$$T = \frac{B'}{B} = RQ^x, \qquad [2]$$

где x — расстояние начала клина от центра объектива, а R и Q клиновые постоянные. Для получения в поле зрения равномерной яркости b между объективом и окуляром расположена плоскопараллельная стеклянная пластинка P, наклоненная к оптической оси под углом 45°. Она отражает к окуляру свет, пропущенный горизонтальной пластинкой молочного стекла S, освещенной дневным светом. Если вдвигать клин, то наблюдаемые объекты гаснут, яркость же наложенного света остается постоянной. Получается такое впечатление, что поле зрения прибора заливается светлым туманом, в котором постепенно исчезают наблюдаемые предметы.

Объекты наблюдения и приемный экран прибора освещены дневным светом. Поэтому для них мы можем написать равенства:

$$B_1 = r_1 E; \; B_2 = r_2 E \text{ и } b = cE, \qquad [3]$$

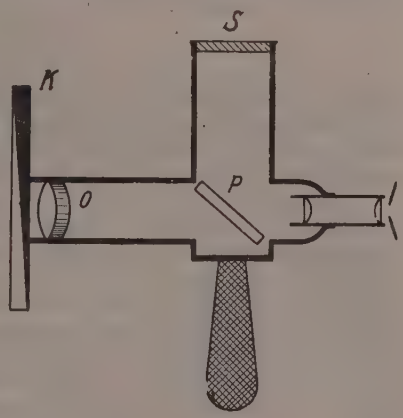
где E — освещенность, r_1 и r_2 — коэффициенты яркости объекта и фона, а c — аналогичный коэффициент для прибора. Теперь равенство [1] мы можем переписать так:

$$\frac{c}{RQ^x} = N(r_1 - r_2) - r_1, \text{ где положено } N = \frac{1}{\varepsilon}. \qquad [4]$$

Правая часть этого равенства есть постоянная, характеризующая данный контраст. Мы ее называем „различаемостью“ и обозначаем буквой $Ч$:

$$Ч = N(r_1 - r_2) - r_1. \qquad [5]$$

Физический смысл этой величины такой: это есть коэффициент, на который надо помножить дневную освещенность, чтобы получилась такая „критическая яркость“ E, которая, будучи наложена на контраст, делает его равным порогу чувствительности.



Мутность атмосферы также должна быть выражена отношением β/τ, где β — яркость дымки, а τ — прозрачность данного слоя воздуха. Если всегда выбирать для наблюдения не очень удаленные, т. е. мало задымленные объекты, то практически можно считать $\tau = 1$, а β в этом случае можно принять пропорциональным расстоянию до объекта l. Кроме того, положим, что β пропорциональна еще дневной освещенности E:

$$\beta = \varkappa El. \qquad [6]$$

По существу последнее предположение не вполне правильно, так как яркости объектов B_1 и B_2 зависят от величины освещенности соответствующей плоскости, в то время как яркость дымки определяется средней сферической освещенностью. Однако, указанное различие в практике применения этого приближенного прибора почти не ощущается. Коэффициент $\varkappa$ служит мерой задымленности атмосферы, независимой от расстояния и характера объекта. Последнее обстоятельство делает его более удобным для выражения мутности, чем применяемая сейчас дальность видимости, которая для различных объектов — различна, смотря по их различаемости.

При наличии дымки равенство [1] принимает вид:

$$\frac{B_1 - B_2}{B_1 + \beta + \frac{b}{T}} = \varepsilon.$$

Отсюда, принимая во внимание равенства [3], [4], [5] и [6], получаем:

$$\frac{c}{RQ^{x_0}} = Ч; \quad \frac{c}{RQ^x} + \varkappa l = Ч. \qquad [7]$$

где x_0 — отсчет дымкомера при идеально прозрачной атмосфере, а x — отсчет при наличии дымки. Отсюда коэффициент задымленности $\varkappa$ находится по равенству:

$$\varkappa = \frac{q}{l}(1 - Q^{x_0 - x}). \qquad [8]$$

$\varkappa$ здесь получится выраженным в тех единицах, которые были приняты для q. Согласно изложенному выше, q можно выражать в той системе, в которой в фотометрии выражается коэффициент яркости. Практически удобнее, однако, ввести для q свою особую единицу, например, различаемость абсолютно черного поля на абсолютно белом фоне. Выраженная в таких единицах, $\varkappa$ будет меняться от 0.001 (при очень ясной погоде) до 2.0 (при густом тумане).

Если требуется охарактеризовать условия видимости данного объекта при данных условиях, то для этого весьма удобна величина:

$$\Pi = 1 - Q^{x_0 - x}, \qquad [9]$$

которую я называю „потерей видимости“ и которая меняется от 0 при совершенно ясном воздухе до 1 при исчезновении объекта. Нетрудно видеть, что она представляет собою отношение яркости дымки к яркости, критической для данного контраста, т. е. $\Pi = \beta/B$.

Практическая работа с описанным прибором в течение двух лет привела к следующим заключениям. Искусственная мутность прибора, по внешнему виду очень похожа на настоящий туман и позволяет делать уверенные измерения. Точность этих измерений — около 10—15%. Измерения, выполненные различными лицами совпадают в пределах случайных ошибок. В течение дневного времени отсчеты прибора совсем не зависят от величины освещенности и почти не зависят от его характера (солнце или тень) при условии, что освещение прибора, объекта и всего слоя воздуха между ними совершенно одинаковое. Последнее условие заставляет быть осторожным при работе в дни с пестрой облачностью. Отсчеты не зависят также от углового размера объекта, если он не ниже 1°. Ниже этой границы начинается быстрое падение различаемости.

Хотя вся вышеизложенная теория предполагает, что наблюдаемый объект проектируется на фон другого объекта, вполне удовлетворительные результаты удавалось получить также при наблюдении объектов, проектирующихся на фон неба.

Научно-исследовательский институт аэросъемки. Ленинград.

Поступило 21 VII 1934.

GEOPHYSIK

EINE NEUE METHODE ZUR MESSUNG DER LUFTTRÜBUNG UND DER SICHT

Von V. ŠARONOV (W. SCHARONOW)

(Vorgelegt von S. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 3. VIII. 1934)

Zur Messung von Lufttrübung und Sicht entfernter Objekte ist von mir ein Apparat konstruiert werden, welchen ich „Lufttrübungsmesser“

nannte. Das Prinzip, welches dem Apparate zu Grunde liegt, wurde schon vormals in ähnlichen Fällen angewandt; hier äussert es sich darin, dass im Gesichtsfeld eine künstliche Trübung herbeigeführt wird, die bis zum Verschwinden des Zieles gesteigert werden kann. Der Einfluss jeglicher Trübung auf die Sicht besteht darin, dass erstens die Leuchtdichte des Objekts vermindert wird, da nur ein Teil T der Strahlen die Trübung durchdringen kann, und zweitens das Gesichtsfeld von einem gleichmässig hellen Schleier überzogen wird, dessen Leuchtdichte b sei. Wenn ein Objekt mit der Leuchtdichte B_1 gegen einen Hintergrund mit Leuchtdichte B_2 projiziert wird, so wird das Verhältnis $(B_1 - B_2)/B_1$ zum Mass des entsprechenden Kontrastes. Wird die Beobachtung durch ein getrübtes Medium ausgeführt, etwa durch nebelige, dunstige, diesige Atmosphäre oder durch Trübungen künstlicher Art, so werden die sichtbaren Leuchtdichten des Objekts und des Hintergrundes B'_1 und B'_2 durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$B'_1 = TB_1 + b; \quad B'_2 = TB_2 + b$$

und die Grösse des Kontrastes wird kleiner als im ungetrübten Medium. Das Ziel verschwindet, wenn der Kontrast der Unterschiedsschwelle des menschlichen Auges gleich wird; in diesem Falle erhalten wir:

$$\frac{B'_1 - B'_2}{B'_1} = \frac{B_1 - B_2}{B_1 + \frac{b}{T}} = \varepsilon. \qquad [1]$$

Das Verhältnis b/T ist das Mass der zum Verschwinden des Zieles erforderlichen Trübung.

Der Lufttrübungsmesser ist ein kleines Teleskop, vor dessen Objektiv ein photometrischer Keil bewegbar angebracht ist. Diese Vorkehrung ermöglicht ein gleichmässiges Schwinden des Objektes in allen Teilen des Gesichtsfeldes zu erzielen, wobei das Verhältnis der geschwächten Helligkeit zu der normalen durch die bekannte Formel:

$$T = \frac{B'}{B} = RQ^x \qquad [2]$$

ausgedrückt wird, wo x der Abstand des Anfanges des Keils vom Zentrum des Objektivs, R und Q die Keilkonstanten sind. Um im Gesichtsfeld eine gleichmässige Leuchtdichte b zu erhalten, ist zwischen dem Objektiv und dem Okular eine um 45° geneigte planparallele Glasplatte angebracht. Die Strahlen, welche durch ein vom Tageslicht beleuchtetes Milchglas in den Apparat eintreten, werden von dieser Platte zum Okular reflektiert. Bei Einschieben des Keiles werden die beobachteten Objekte allmählich schwinden, während die addierte Leuchtdichte b ohne Veränderung bleibt. Man hat den Eindruck, dass das Gesichtsfeld in weissen Nebel gehüllt wird, in welchem die beobachteten Objekte verschwinden. (s. S. 501).

Da die Objekte und der Empfangsschirm des Apparates durch Tageslicht beleuchtet sind, können wir folgende Gleichungen annehmen:

$$B_1 = r_1 E; \; B_2 = r_2 E \text{ и } b = cE, \qquad [3]$$

wo E die Beleuchtungsstärke, r_1 und r_2 die Reflexionskoeffizienten des Objekts und des Hintergrundes, und c — ein entsprechender Koeffizient für den Apparat sind. Jetzt können wir die Gleichung [1] so umstellen:

$$\frac{c}{RQ^x} = N(r_1 - r_2) - r_1, \text{ wo } N = \frac{1}{\varepsilon}. \qquad [4]$$

Der rechte Teil dieser Gleichung ist eine Konstante, welche den Kontrast charakterisiert. Ich nenne sie „Unterscheidungsgrad“ und bezeichne sie durch den russischen Buchstaben $Ч$:

$$Ч = N(r_1 - r_2) - r_1. \qquad [5]$$

Im physikalischen Sinne kann diese Grösse als Koeffizient dienen, mit dem die Tagesbeleuchtung zu multiplizieren ist, um eine „kritische Leuchtdichte“ E zu gewinnen, welche, zu den beiden kontrastierenden Reizen hinzugefügt, die Kontrastwirkung der letzteren zum Verschwinden bringt.

Die Trübung der Atmosphäre kann durch das Verhältnis β/τ ausgedrückt werden, wo β die Leuchtdichte des Luftschleiers und τ die Durchlässigkeit der Luftschicht ist. Werden stets nicht sehr entfernte und also nur mässig getrübte Objekte der Beobachtung unterworfen, so kann man mit genügender Genauigkeit annehmen, dass $\tau = 1$ und β sich proportional der Entfernung des Zieles l ändert. Ferner nehmen wir an, dass β auch der Tagesbeleuchtung E proportional ist:

$$\beta = \varkappa E l. \qquad [6]$$

In Wirklichkeit ist die letzte Annahme nicht ganz richtig, da die Leuchtdichte der Objekte von der Beleuchtung der entsprechenden Fläche, die Lufthelligkeit aber von der Raumbeleuchtung abhängt. In der Praxis kommt dieser Unterschied wohl nicht in bemerkbarer Weise zur Geltung. Der Faktor $\varkappa$, der dem Weber'schen Raumalbedo ähnlich ist, kann als Mass der Lufttrübung dienen, da er unabhängig von Entfernung und Eigenschaften des Zieles ist. Dieser Umstand lässt den genannten Faktor dem der „Sichtweite“ vorziehen, da letztere für verschiedene Objekte verschieden ist.

Bei Lufttrübung gewinnt Gleichung [1] dann folgendes Aussehen:

$$\frac{B_1 - B_2}{B_1 + \beta + \frac{b}{T}} = \varepsilon,$$

woraus wir mit Beziehung auf Gleichungen [3], [4], [5] und [6]

$$\frac{c}{RQ^{x_0}} = Ч; \quad \frac{c}{RQ^{x}} + \varkappa l = Ч \qquad [7]$$

erhalten, wo x_0 — die Ablesung der Millimeterskala des Photometerkeils bei ideal klarer Luft, x — dasselbe, bei getrübter Luft ist. Daher ist $\varkappa$ nach folgender Formel zu berechnen:

$$\varkappa = \frac{Ч}{l}\left(1 - Q^{x_0 - x}\right). \qquad [8]$$

Die Einheit, in welcher $\varkappa$ hier zum Ausdruck kommt, wurde oben schon für $Ч$ bedingt. Seiner physikalischen Bedeutung nach kann $Ч$ in denselben Einheiten ausgedrückt werden, die in der Photometrie für Reflexionskoeffizienten üblich sind. In der Praxis ist es aber bequemer für $Ч$ eine besondere Einheit, z. B. den Unterscheidungsgrad eines absolut schwarzen Feldes auf einem absolut weissen Grunde, einzuführen. In solchen Einheiten ausgedrückt, wird $\varkappa$ sich zwischen 0.001 (bei sehr grosser Durchsichtigkeit) bis 2.0 (bei dichtem Nebel) verändern.

Wenn man den Sichtbarkeitsgrad eines Objektes bei gegebenen Umständen charakterisieren will, so kann dazu die Grösse

$$П = 1 - Q^{x_0 - x}. \qquad [9]$$

dienen, welche ich als „Sichtverlust“ bezeichne. Sie ändert sich von 0 bei ganz klarer Luft bis 1 beim Verschwinden des Zieles. Es ist leicht einzusehen, dass Π das Verhältnis der Lufthelligkeit β zu der Leuchtdichte B, welche kritisch für das beobachtete Ziel ist, darstellt, also $\Pi = \beta/B$.

Die praktische Anwendung des Lufttrübungsmessers im Laufe von zwei Jahren hat zu folgenden Schlüssen geführt. Die künstliche Trübung im Apparat ist dem Aussehen nach echtem Nebel sehr ähnlich, was eine sichere Einstellung des Keiles gestattet. Die Genauigkeit der Messungen schwankt um 10—15%. Von verschiedenen Beobachtern ausgeführt stimmen die Messungen doch gut überein. Während der Tageszeit sind die Ablesungen von der Beleuchtungsstärke unabhängig und ändern sich blos kaum merklich bei Änderung des Charakters der Beleuchtung (Sonnenschein oder Schatten, wenn nur die Beleuchtung des Objektes, des Beobachtungsortes und längs der ganzen Beobachtungsstrecke dieselbe ist. Letztere Bedingung mahnt zur Vorsicht bei ungleichmässiger Bewölkung. Die Ablesungen sind auch von der Winkelgrösse des Zieles unabhängig, wenn nur der Winkeldurchmesser grösser als 1° ist; unter dieser Grenze setzt ein schnelles Abfallen mit der Winkelgrösse auch des Erkennbarkeitsgrades ein.

In obigen Ausführungen nahmen wir das Ziel gegen ein anderes Objekt als Hintergrund projiziert an, doch geben Beobachtungen von gegen den Himmel als Hintergrund projizierten Objekten ebenfalls vollkommen befriedigende Resultate.

Staatliches Forschungsinstitut
für Luftbildwesen.
Leningrad.

Eingegangen
d. 21. VII. 1934.

МИНЕРАЛОГИЯ

Н. МЕЛАНХОЛИН

ПЛЕОХРОИЗМ МИНЕРАЛОВ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОМ СПЕКТРЕ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 2 VII 1934*)

По предложению академика С. И. Вавилова нами были исследованы спектры поглощения большого количества различных минералов с целью найти минералы, дающие резкий плеохроизм в возможно более широких областях ультрафиолетового спектра. Такие минералы можно было бы использовать для изготовления простых ультрафиолетовых поляризаторов типа турмалиновой пластинки. Исследования производились с помощью кварцевого спектрографа со вставленной в коллиматор кварцевой призмой Волластона, что дало возможность получать на снимке рядом два спектра, соответствующие обоим поляризованным компонентам прошедшего через кристалл луча. Иследованные образцы минералов представляли собой плоскопараллельные полированные пластинки толщиной в большинстве случаев от 0.3 до 1 мм, ориентированные по возможности параллельно плоскостям спайности. Всего таким образом было исследовано 95 различных образцов минералов.

Заметный плеохроизм в ультрафиолетовой части спектра обнаружили сравнительно немногие минералы: всего лишь 22 из 95.

Резкий плеохроизм в более или менее широких областях дали только некоторые турмалины: бледно-зеленый, желтый и бурый и родохрозит, а также в области близкого ультрафиолета — аксинит.

Родохрозит розовой окраски пропускает одну компоненту до 270, другую до 315 mμ. Интересно отметить, что желтая зона того же кристалла прозрачна лишь в видимой области спектра до 445 mμ.

Бледно-зеленый турмалин пропускает одну компоненту до 260, другую до 323 mμ. Внутренняя бесцветная зона того же кристалла не плеохроична и прозрачна до 230 mμ. Желтый турмалин обнаружил плеохроизм несколько менее резкий, но в более широкой области от 330 до 250 mμ.

Аксинит, целиком поглощая одну компоненту в ультрафиолетовой области спектра, пропускает другую до 344 mμ.

В связи с результатами исследования возникает ряд вопросов, касающихся причин плеохроизма и различия окраски разных зон кристалла, для выяснения которых нами будет предпринято исследование абсорбции и плеохроизма различных разновидностей турмалинов.

Институт прикладной минералогии.
Москва.

Поступило
2 VII 1934.

MINÉRALOGIE

ÉTUDE SUR LE PLÉOCHROÏSME DES MINÉRAUX DANS L'ULTRA-VIOLET

Par N. MELANCHOLIN

(*Présenté par S. Wawilow, de l'Académie, le 2. VII. 1934*)

RÉSUMÉ

Les spectres d'absorption de 95 échantillons de 50 minéraux différents ont été photographiés en lumière polarisée à l'aide d'un spectrographe de Wollaston, muni d'un prisme en quartz, laissant passer la région ultra-violette du spectre. La plupart des plaques étudiées ont été taillées dans une direction parallèle à l'une des faces cristalliques. Un pléochroïsme assez distinct dans un petit intervalle d'ondes longues a été constaté dans le cas de 22 échantillons. Pour des régions plus étendues du spectre, trois minéraux seulement ont été trouvés pléochroïques: quelques échantillons de tourmaline, de dialogite et d'axinite.

Une tourmaline de teinte vert pâle est transparente pour l'une des ondes transmises jusqu'à 322 mμ, pour l'autre jusqu'à 270 mμ. Dans le cas de la dialogite nous avons 315 mμ et 270 mμ. L'axinite absorbe complètement l'une des ondes, étant transparent pour l'autre jusqu'à 344 mμ.

Un même cristal peut avoir comme règle une absorption et un pléochroïsme tout à fait différent dans le cas si sa teinte varie d'un bout à l'autre.

Institut de Minéralogie appliquée.
Moscou.

Manuscrit reçu
le 2. VII. 1934.

ЛИТЕРАТУРА — LITTÉRATURE CITÉE

[1] Агафонов. Записки минер. общ., 1902. V. Agafonov. Mémoires de la Société de Mineralogie, 1902 (en russe). [2] Bekmann. Neues Jahrb. für Miner., 1929. [3] P. Leroux. C. R., 185. [4] P. Leroux. C. R., 189.

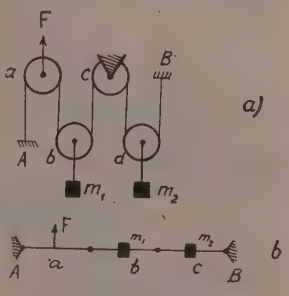
Г. А. ГАМБУРЦЕВ

О ПРИМЕНЕНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ ФИЛЬТРОВ В ПРИКЛАДНОЙ СЕЙСМОМЕТРИИ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 2 VIII 1934*)

Некоторые проблемы прикладной сейсмометрии требуют фильтрации регистрируемых колебаний. В частности, в методе отраженных волн, применяющемся при геологической разведке, пользуются электрическими фильтрами, отсеивающими низкие частоты.

Следует думать, что, как в методе отраженных волн, так и в некоторых других задачах, может оказаться рациональной замена электрических фильтров механическими. Но здесь, однако, встречаются некоторые затруднения, вызванные, с одной стороны, отсутствием удовлетворительной механической аналогии параллельного соединения самоиндукций, а с другой, необходимостью изолировать элементы фильтра от сотрясений.



Фиг. 1. — Abb. 1.

§ 1. Механическая аналогия параллельного соединения самоиндукций

Остановимся на той системе электро-механических аналогий, в которой аналогом самоиндукции является масса. В этом случае механическим аналогом параллельного соединения нескольких самоиндукций может служить система блоков или рычагов с прикрепленными к ним массами.

На фиг. 1*a* представлена система блоков, являющаяся аналогом двух параллельно соединенных самоиндукций. Блоки будем считать безинерционными и вращающимися без трения, нить не растяжимой и всю систему помещенной вне поля силы тяжести. Если ось блока *a* мы начнем перемещать вверх с некоторым ускорением x_a'', то вследствие инерции грузов m_1 и m_2, подвешенных к блокам *b* и *d*, нить получит некоторое натяжение, которое будет одинаковым в каждой точке нити, так как блоки не будут препятствовать выравниванию напряжений.

Если на каждый груз действует сила F, то ускорение первого и второго грузов будут соответственно равны:

$$x_1'' = \frac{F}{m_1} \quad \text{и} \quad x_2'' = \frac{F}{m_2}$$

Так как нить не растяжима, то ускорение блока *a* будет равно сумме ускорений x_1'' и x_2''. Отсюда получим:

$$\frac{x_a''}{F} = \frac{1}{M} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

где M эквивалентная масса системы.

Таким образом мы получили закон аналогичный закону параллельного соединения самоиндукций. Эти результаты не трудно распространить на любое число масс.

Для практического осуществления более удобна рычажная система, изображенная на фиг. 1*b*.

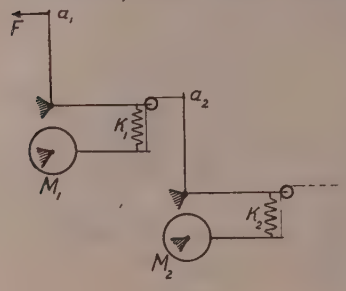
Невесомые стержни *a*, *b*, *c* соединены друг с другом шарнирами. В точках A и B оси вращения стержней закреплены. По середине стержней *b* и *c* укреплены массы m_1 и m_2.

Внешняя сила прикладывается к середине стержня a. В случае весьма малых колебаний эта система может также служить аналогом параллельного соединения самоиндукций.

§ 2. Предохранение элементов фильтра от влияния сотрясений

Фильтруемые колебания должны подаваться лишь ко „входу фильтра", но очевидно, что каждая ячейка фильтра, содержащая подвешенную на пружине массу, будет реагировать, как сейсмограф, на колебания почвы.

Для предохранения от влияния сотрясений может быть предложено несколько способов, из которых самый действительный заключается в переходе ко вращательным движениям, уравновешивая вращающуюся массу по отношению к оси вращения. В этом случае ячейка фильтра способна будет лишь реагировать на крутильные колебания (как торсиограф), интенсивность которых в почве весьма мала по сравнению со смещениями.



Фиг. 2. — Abb. 2.

Поступательные перемещения, подающиеся на „вход фильтра" должны в этом случае трансформироваться во вращательные движения, что посредством рычажных передач выполнить не трудно.

§ 3. Механические фильтры, отсеивающие низкие частоты

На основе выводов предыдущих параграфов, а также руководствуясь известными уже результатами теории электромеханических аналогий легко построить механические аналогии электрических фильтров любого типа.

Так как фильтры, отсеивающие высокие частоты, уже хорошо известны, то здесь мы остановимся лишь на фильтрах, отсеивающих низкие частоты, и опишем простейший из них, являющийся аналогом электрического фильтра, состоящего из параллельно друг другу соединенных самоиндукций и последовательно емкостей.

Каждая ячейка этого фильтра, предназначенного для фильтрации малых колебаний, состоит из прямоугольного рычага и массы M, вращающихся вокруг параллельных осей (фиг. 2), и пружины (k), упруго связывающей инертную массу и прямоугольный рычаг. Масса M уравновешена по отношению к оси вращения. Внешняя фильтруемая сила прикладывается к концу рычага, служащему „входом фильтра". От одной ячейки к другой передается лишь изменение длины пружины, что достигается следующим образом. Нить, прикрепленная к одному концу пружины, направляется затем к другому, перекидывается через блок и под прямым углом к направлению движения оси блока идет к концу a_2 прямоугольного рычага следующей ячейки. Если перемещения концов пружины малы по сравнению с расстоянием между блоком и точкой a_2 рычага второй ячейки, то смещение точки a_2 будет равно относительному перемещению концов пружины, т. е. изменению ее длины. При практическом выполнении блок может быть заменен рычагами.

При равномерном движении конца a_1 первого рычага (что соответствует постоянному току, проходящему через первую ячейку фильтра) концы пружины будут двигаться с постоянной скоростью и рычаг второй ячейки останется неподвижным.

При равноускоренном движении рычага первой ячейки рычаг второй будет также неподвижен, но займет однако новое положение равновесия. Можно далее показать, что фильтр указанного типа будет производить фильтрацию движений по порядку ускорений, отсеивая все движения имеющие порядок ускорений ниже некоторого предельного, зависящего от числа ячеек.

По отношению к периодическим колебаниям теория подобных фильтров хорошо известна, и поэтому здесь мы упомянем лишь о том, что если фильтр хорошо задемпфирован, то он будет поглощать колебания низкой частоты с тем большей степенью, чем больше их период.

Частоты высокие по сравнению с собственными частотами каждой ячейки фильтра будут им пропущены без ослабления.

§ 4. Сейсмограф для регистраций отраженных волн

Как уже было упомянуто, метод отраженных волн требует применения фильтров, отсеивающих низкие частоты. Если окажется, что одной ячейки фильтра достаточно, то система сейсмограф-фильтр может быть очень удобно осуществлена в одном простом приборе.

Как электрические, так и механические сейсмографы в равной степени легко позволяют применить эту схему фильтрации. Здесь мы опишем микрофонную схему (см. фиг. 3).

Фиг. 3. — Abb. 3.

Подвешенный на пружине груз M_1, служащий инертной массой сейсмографа, соприкасается с мембраной микрофона, укрепленного на другом грузе M_2, ось вращения которого проходит через общий центр тяжести груза M_2 и микрофона. При помощи спиральной пружины, закручивающей груз M_2, может быть создано начальное давление требуемой величины на мембрану микрофона.

Медленные колебания инертной массы заставят лишь поворачиваться груз M_2, и давление на мембрану микрофона останется постоянным. Напротив, быстрые колебания инертной массы по отношению к корпусу прибора создадут максимальный прогиб мембраны и следовательно будут записаны с максимальным увеличением.

Нефтяной геолого-разведочный институт.
Сейсмическая лаборатория.
Ленинград.

Поступило
2 VIII 1934.

SEISMOLOGIE

ÜBER DIE ANWENDUNG MECHANISCHER FILTER IN DER ANGEWANDTEN SEISMOMETRIE

Von G. GAMBURCEV

(Vorgelegt von S. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 2. VIII. 1934)

Auf einigen Gebieten der angewandten Seismometrie (z. B. bei der Methode der reflektierten Wellen) ist die Anwendung von Filtern notwendig, die hohe Frequenzen durchlassen und die niedrigen absorbieren. In vorliegender Abhandlung wird die Möglichkeit behandelt, die gewöhnlich angewendeten elektrischen Filter durch mechanische zu ersetzen. Im Zusammenhang damit wird die Frage von der Parallelschaltung der Massen (die Analogie der Parallelschaltung der Selbstinduktionen) und vom Schutz der Filterelemente gegen Erschütterung erörtert. Abb. 1 zeigt

das System der Blockrollen (oder Hebel), welches eine mechanische Analogie zur Parallelschaltung von Selbstinduktionen darstellt. Der Schutz gegen Erschütterungen wird durch Anwendung von Massen erzielt, welche sich um eine durch den Schwerpunkt gehende Axe drehen.

Indem man zur Theorie der elektro-mechanischen Analogien noch diese Resultate hinzufügt, fällt es nicht schwer, eine mechanische Analogie von Filtern beliebiger Art herzustellen. Als Beispiel wird ein mechanischer Filter angeführt (Abb. 2), welcher eine Analogie des elektrischen Filters ist, der aus parallelgeschalteten Selbstinduktionen und hintereinander geordneten Kapazitäten besteht.

Zum Schluss wird ein einfaches Schema eines Seismometers für reflektierte Wellen angeführt, der schon eine Filterzelle besitzt (Abb. 3).

Institut für Erdöl-Schürfungswesen
Seismisches Laboratorium.
Leningrad.

Eingegangen
d. 2. VIII. 1934.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. И. ДИНЦЕС и А. В. ФРОСТ

О МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА УГЛЕВОДОРОДОВ

(КИНЕТИКА РАСПАДА C_2H_6 и C_3H_8)

(*Представлено академиком Н. Н. Семеновым 2 VII 1934*)

Вопросу кинетики термического распада углеводородов, начиная с 1930 г., было посвящено большое число работ. Результатом этих работ явилось установление независимости скорости распада углеводородов при давлениях, близких к атмосферному, от давления и материала стенок сосуда в котором изучалась реакция. В связи с этим реакции распада углеводородов трактовались, как гомогенные мономолекулярные реакции.

Отступления от мономолекулярности, наблюдавшиеся при глубоком распаде, приписывались вторичным процессам между продуктами реакции или влиянием близости состояния равновесия.

Факты независимости от давления и материала стенок сосуда скорости реакции распада при давлениях, близких к атмосферному, не внушает больших сомнений. Недавно работы Paul и Marek [1] и наши [2,3] снова подтвердили это положение. Но трактовка процесса крэкинга, как мономолекулярной реакции, не удовлетворяет данными опыта; состав продуктов реакции не может быть объяснен мономолекулярной теорией. Для объяснения состава продуктов реакции F. O. Rice пришлось допустить, что распад протекает через радикалы и имеет цепной характер. В ряде работ F. O. Rice'y* удалось показать, что цепная теория распада достаточно хорошо описывает выходы различных продуктов при не глубоком распаде углеводородов. Кроме того, F. O. Rice и сотрудники [4] установили экспериментально наличие свободных радикалов, в зоне реакций распада углеводородов.

Наконец F. E. Frey [5] опубликовал предварительное сообщение о произведенных им опытах по взаимодействию свободного метила с бутаном. В этих опытах ему удается установить, что один метил вызывает нормально протекающий распад нескольких десятков молекул бутана.

* См. сводную статью F. O Rice [4].

Все сказанное делает очень вероятным предположение о цепном характере распада углеводородов. F. O. Rice и K. F. Herzfeld (6) дают условия, которым должно удовлетворять развитие и отрыв цепей для того, чтобы цепная реакция распада этана удовлетворяла мономолекулярному закону. Им удалось также из кинетических соображений рассчитать длину цепей при распаде этана, которая оказалась равной ~ 100 — числу, близкому к найденному экспериментально для бутана.

Наша работа имела целью установить механизм распада углеводородов на основании изучения кинетики распада углеводородов в широком интервале давлений и глубин распада.

Для изучения кинетики мы воспользовались статистическим методом. Реакционным сосудом служила кварцеван колба объемом 300 мл, обогреваемая в элекрической печи. Температура измерялась платиново-родиевой термопарой, помещаемой в кварцевый карман, впаянный в колбу.

Во время опыта колебания температуры не превышали 1°. Давление измерялось в интервале от 1.0 до 30 мм Hg специально сконструированными манометром Мак-Леода (с точностью до 3% от измеряемой величины) и давления выше 30 мм ртутным манометром. Вредное (не прогреваемое) пространство установки не превышало 5% от объема реакционного пространства.

Процент распада определялся по приросту давления и контролировался анализом быстро откаченного газа. Расхождение чисел, полученных обоими методами, не превышало 10%.

Распад протекал по уравнениям:

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2 \qquad [1]$$

и

$$C_3H_8 \begin{cases} \rightarrow H_2 + C_3H_6 & [2] \\ \rightarrow CH_4 + C_2H_4 & [3] \end{cases}$$

Константы равновесия реакций [1] и [2] известны. Опыты ставились при таких температурах и давлениях, когда состояние равновесия по этим реакциям соответствует распаду более глубокому, чем на 85%.

На основании теплот реакций можно думать, что равновесие реакции [3] не отличается заметным образом от такового для реакции [2]. Условия работы показывают, что при распаде до 50% замедляющее влияние обратных реакций не могло иметь значительной величины.

Изучены были:

1) распад этана при температуре 678° C и давлениях от 1.7 до 22.3 мм.

2) распад пропана при:

a) 616° C и давлениях от 1.7 до 66 мм
b) 639° C " " 2.0 " 62 "
c) 666° C " " 1.05 " 78 "

Все опыты показали, что скорость реакции не подчиняется мономолекулярному закону. Константа скорости

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} \qquad [4]$$

падает при увеличении процента распада. При изменении процента распада от 10 до 70% происходит падение K в 3—4 раза. В то же время скорость реакции при увеличении давления растет до давления около 20 мм, после чего уже почти не меняется при дальнейшем увеличении давления.

Математическая обработка полученных данных показала, что для всех поставленных нами опытов связь времени реакции τ и распавшейся части углеводорода x может быть выражена уравнением:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-x} - \frac{\beta x}{\tau}. \qquad [5]$$

Здесь k и β — константы, зависящие от температуры опыта.

Для этана k и β растут при увеличении давления, для пропана же β не зависит в пределах погрешности опыта ни от температуры ни от давления. В исследованной нами области давлений и температур, при проценте распада до 50—70% величина $\beta = 0.921 \pm 0.050$.

Интересно отметить, что данные Pease и Durgan [7] при атмосферном давлении приводят к тому же значению $\beta = 0.95 \pm 0.05$. Непостоянству k_1 в этой работе исследователи не придавали особого значения.

Связь величин k с давлением аналогична зависимости мономолекулярной постоянной, к которой приводит современная теория мономолекулярных реакций; приближенно удовлетворяет равенство:

$$k = \frac{k\infty}{1 + \frac{}{p}}. \qquad [6]$$

Уравнение [5], как легко показать дифференцированием, приводит к следующей зависимости скорости реакции от времени:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k(1-x)}{1-\beta(1-x)} = \frac{\frac{k}{\beta}(1-x)}{a+x}, \qquad [7]$$

где $a = \frac{1-\beta}{\beta}$ маленькая, по сравнению с x, величина.

Это уравнение сходно с уравнением скорости каталитической реакции, тормозящейся образующимися продуктами.

Опыты, поставленные с целью выяснить влияние продуктов реакции на скорость распада C_3H_8, показали, что добавки H_2, CH_4, C_2H_4 и их смеси лишь незначительно влияют на скорость распада пропана, очень незначительно увеличивая k в области, в которой происходит рост при увеличении давления.

Наблюдаемый кинетический эффект торможения не изменяется искусственными добавками продуктов реакции.

Было сделано предположение, что торможение происходит в силу обрыва цепей веществом, образующимся при самой реакции. Для проверки этого были поставлены опыты по изучению скорости реакции распада пропана в присутствии свеже-образовавшихся продуктов реакции.

В колбу, в которой протекал распад пропана, вдувалась свежая порция пропана и измерялась скорость его распада. Оказалось, что с самого начала пропан в присутствии свеже-образовавшихся продуктов распадается значительно медленнее, чем чистый пропан или смесь чистого пропана и чистых продуктов распада пропана.

Наблюдающаяся картина не укладывается в рамки теории мономолекулярных реакций. Полученные результаты могут быть объяснены только на основании допущения цепного механизма реакции крэкинга углеводородов.

В ближайшем сообщении мы вернемся к этому вопросу и разберем полученные результаты с точки зрения цепной теории.

Государственный институт
высоких давлений.
Ленинград.

Поступило
2 VII 1934

CHEMICAL PHYSICS

THE MECHANISM OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF HYDROCARBONS

(KINETICS OF THE DECOMPOSITION OF C_2H_6 AND C_3H_8)

By A. DINZES and A. FROST

(Communicated by N. Semenov, Member of the Academy, 2.VII.1934)

Since 1930, the problem as to the kinetics of the thermal decomposition of hydrocarbons has been the subject of a large number of investigations. As the result of these studies, there has been established for hydrocarbons, at pressures near atmospheric, the independence of the rate of decomposition from the pressure and from the material of the reaction vessel's walls. Moreover, the decompositions of hydrocarbons have been considered as homogeneous unimolecular reactions.

Deviations from the unimolecular law observed in decompositions of greater extent were ascribed to secondary processes between the reaction products, or were considered as due to the proximity to the state of equilibrium.

That the decomposition rate at pressures near the atmospheric is independent of the pressure and the material of the vessel's walls does not arouse serious doubts. Recent papers by Paul and Marek [1] as well as by the authors [2, 3], have again confirmed this proposition. But the conception of the cracking process as a unimolecular reaction does not agree with experimental data; the composition of the reaction products cannot be explained by the unimolecular theory. In order to explain the composition of these products F. O. Rice assumed that the decomposition occurs through free radicals and has the character of a chain reaction. In a series of investigations, F. O. Rice [4] succeeded in showing that the chain reaction theory of decomposition gives a sufficiently good description of the yields of different products in the case of a hydrocarbon decomposition of small degree. Furthermore, F. O. Rice and his coworkers [4], have in their experiments established the presence of free radicals in the reaction zone of hydrocarbon decomposition.

Finally, F. E. Frey [5] has published a preliminary account of experiments on the interaction between methyl radicals and butane molecules. From these he shows that one methyl radical causes a normally proceeding decomposition of one or two scores of butane molecules.

All that has been said renders very probable the supposition as to the chain character of hydrocarbon decomposition. F. O. Rice and K. F. Herzfeld [6] give the conditions which the development and the breaking of chains must meet in order that the chain reaction of the ethane decomposition may satisfy the unimolecular law. They also succeeded in calculating from kinetic considerations that the chain length in the decomposition of ethane is equal to ~ 100, i. e. a value of the same order as that found experimentally for butane.

The aim of our work was, on the basis of kinetic studies of hydrocarbon decomposition within wide limits of pressure and of extent of decomposition, to determine the mechanism of hydrocarbon decomposition. In our kinetic studies we used the static method.

The reaction vessel was a quartz bulb of a volume of 300 ml, heated in an electric furnace. The temperature was measured by means of a platinum-rhodium thermocouple, placed within a quartz pocket, soldered into the bulb.

During the experiment the temperature fluctuations did not exceed 1°. The pressures from 1.0 to 30 mm Hg were measured by means of a specially constructed Mac Leod gauge to within 3% of the value measured, and pressures above 30 mm by an ordinary mercury manometer. The dead (not thoroughly warmed) space of the apparatus did not exceed 5% of the reaction volume.

The percentage of decomposition was determined by the pressure increase and checked by analysis of the immediately pumped out gas. The numerical difference between the two methods did not exceed 10%.

The decomposition proceeded according to the equations:

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2 \qquad [1]$$

and

$$C_3H_8 \begin{cases} \rightarrow H_2 + C_3H_6 & [2] \\ \rightarrow CH_4 + C_2H_4 & [3] \end{cases}$$

The equilibrium constants of the reactions [1] and [2] are known. The experiments were carried out at temperatures and pressures at which the equilibrium state for these reactions corresponds to a decomposition greater than 85%.

On the basis of reaction heat one may suppose that the reaction equilibrium [3] does not differ considerably from that for the reaction [2]. The experimental conditions were such that in a decomposition up to 50% the retarding influence of the reverse reactions could not be significant.

There have been studied:

1) The decomposition of ethane at 678° C and at pressures from 1.7 to 22.3 mm.

2) The decomposition of propane at

a) 616° C and under pressures from 1.7 to 66 mm
b) 639° C " " " " 2.0 " 62 "
c) 666° C " " " " 1.05 " 78 "

All these experiments showed that the reaction rate is not in good agreement with the unimolecular law. The constants for the rate

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a'}{a - x} \qquad [4]$$

decrease with the increase of decomposition percentages. With the change of the decomposition percentages from 10 to 70% k_1 decreases 3—4 times. At the same time, the reaction rate at increasing pressures rises up to pressures approximating 20 mm, and then does not practically change with further pressure increase.

The mathematical analysis of the data obtained has shown that for all our experiments the relation between the time of the reaction τ and the fraction x of hydrocarbon decomposed can be expressed by the equation:

$$k = \frac{1}{\tau}\left(\ln \frac{1}{1-x} - \beta x\right), \qquad [5]$$

where k and β are constants which depend upon the temperature of the experiment. In the case of ethane, k and β increase with increase of pressure, and in the case of propane β is, within the range of experimental errors, independent of temperature as well as of pressure. Within the range of temperatures and pressures investigated, with decomposition up to 50—70%, the value of $\beta = 0.921 \pm 0.050$. It is interesting to note that the data of Pease and Durgan (7), at atmospheric pressure, lead to the same value, $\beta = 0.95 \pm 0.05$.

The inconstancy of k_1 in this work was not thought to be very important by these investigators.

The relation of the values of k to pressure is similar to the dependence of the unimolecular constant resulting from the modern theory of unimolecular reactions; it is accurately rendered by the equality:

$$k = \frac{k\infty}{1 + \frac{b}{p}}. \qquad [6]$$

Equation [5], as is easily shown by differentiation, leads to the following dependence of the reaction rate on time:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k(1-x)}{1-(\beta)(1-x)} = \frac{\frac{k}{\beta}(1-x)}{a+x}, \qquad [7]$$

where $a = \frac{1-\beta}{\beta}$ has a small value as compared with x.

This equation is similar to that for the speed of a catalytic reaction retarded by the products formed.

The experiments carried out with the purpose of examining the influence of the reaction products on the rate of decomposition of C_3H_8 showed that additions of H_2, CH_4, C_2H_4 or their mixtures have only an insignificant influence on the rate of decomposition of propane, increasing K very slightly in a region in which it already increases with rising pressure.

This observed retarding kinetic effect is not altered by artificial addition of the reaction products.

It has been suggested that this retarding action occurs as the result of chain breaking caused by a substance formed during the reaction itself. To test this idea, we studied the rate of propane decomposition in the presence of the freshly formed reaction products.

Into the bulb in which the propane decomposition took place was admitted a fresh portion of propane, and its reaction rate was measured. It was found that from the very beginning the decomposition of propane in the presence of the freshly formed products proceeded at a rate which was considerably slower than that of either pure propane or of a mixture of pure propane and its final pure decomposition products.*

The facts observed do not fit in well with the unimolecular theory of these reactions.

The results obtained can be explained only on the basis of a chain mechanism for the hydrocarbon cracking reaction.

In a following communication we shall revert to this question and examine the results obtained from the point of view of the chain theory.

State Institute of High Pressures.
Leningrad.

Received
2. VII. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Marek and Paul. Ind. Eng. Chem., **26**, 454 (1934). [2] А. И. Динцес и А. В. Фрост. ЖОХ, **3**, 747 (1933). A. Dinzes and A. Frost. J. Gen. Chem. (USSR), **3**, 747 (1933). [3] А. И. Динцес. ДАН-А, новая серия, № 4, стр. 153 (1933). A. Dinzes. C. R. Acad. Sci. USSR, nouv. sér., No 4, 153 (1933). [4] F. O. Rice. Trans. Faraday Soc., **30**, 152, (1934). [5] F. E. Frey. Ind. Eng. Chem., **26**, 198 (1934). [6] F. O. Rice and K. F. Herzfeld. J. Am. Chem. Soc., **56**, 284 (1934). [7] Pease and Durgan. J. Am. Chem. Soc., **52**, 1262 (1930).

* Which were previously prepared and kept stored in a separate bulb.

Ц. А. ИОФФЕ и А. А. ШАКИНА

ВЛИЯНИЕ ВОДЯНЫХ ПАРОВ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ В СТЕКОЛЬНОЙ ШИХТЕ

(*Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 2 VI 1934*)

Ряд опытов показал, что процессы, протекающие во время варки стекла при 1200° и выше, могут быть закончены при гораздо более низких температурах, т. е. по существу, когда компоненты шихты находятся еще в твердом состоянии.

Возможность таких реакций показана Tammann'ом (1) и его учениками, Hedvall'ем (2) Biltz'ем (3) и др. Кроме того исследованиями Jander'a (4) Balarew'a (5), Nagai (6) и др. (7) найдено, что реакции образования силикатов протекают во влажной атмосфере быстрее, чем в сухой.

В настоящей работе сделана попытка проследить кинетику реакций, происходящих в шихте известково-натрового стекла в температурной области 600—900° в сухой и влажной атмосфере.

Опыты производились на брикетированной шихте из кварца,* соды и углекислого кальция.

Состав шихты соответствует следующему стеклу:

SiO_2	73%
Na_2O	16
CaO	11

Нагревание производилось в автоклаве к верхней крышке которого смонтирована трубчатая платиновая печь сопротивления.

Стальной цилиндр автоклава имеет нихромовую обмотку, служащую для устранения конденсации водяного пара, образующегося благодаря испарению налитой внутрь цилиндра воды.

Температура печи измерялась Pt — Pt|Rh термопарой.

Опыты производились при 600, 700, 800 и 900° в сухой и влажной атмосфере при давлении водяного пара от 3 до 10 атм.

Выдержка при максимальной температуре длилась от 1 до 4 часов.

Продукты нагревания подвергались изучению под микроскопом и химическому анализу. При этом определялось:

1. Общая потеря веса ($H_2O + CO_2$) путем взвешивания брикетов до и после нагревания.

Зависимость потери веса от условий нагревания представлена в нижеследующей табл. 1.

2. Количество нерастворимых остатков определялось путем обработки навески ок. 0.6 г на холоду: а) 25 см³ H_2O в течение 30 мин., б) 25 см³ $^2/_N$ HCl в течение 15 мин. и в) концентрированной HCl при нагревании.

Количество нерастворимых H_2O и HCl остатков в зависимости от условий нагревания даны в табл. 2.

3. В фильтрате после обработки H_2O определялось количество оснований путем электрометрического титрования 50 см³ фильтрата $^1/_{10N}$ HCl с помощью водородного электрода.

4. Изучение продуктов нагревания под микроскопом произведено, как путем погружения порошка в жидкости с различными показателями преломления, так и исследованием шлифов.

* Кварц, в виде горного хрусталя, пропущен через сито 900 отв./см.²

Таблица 1

Условия нагревания		Потеря веса в %			
Продолжит. выдержки в часах	Давление водяных паров в атм.	600°	700°	800°	900° С
1	0	6.0	9.0	17.3	—
1	5	9.7	16.3	18.3	19.3
2	0	6.5	9.3	18.9	19.4
2	3	8.9	17.0 *	19.3	19.4
4	0	7.0	11.5	19.2	19.5
3	5	9.8	18.3	19.4	19.8
3	2—10	16.5	—	—	—
2	8—10	—	18.2	—	—

Таблица 2

Температура	Условия нагревания							
	1 час без пара		1 ч. 5 атм.		4 часа без пара		3 ч. 5 атм.	
	Остаток после обработки H_2O 30 м	Остаток после обработки $^2/_N$ HCl 15 м	Остаток после обработки H_2O 30 м	Остаток после обработки $^2/_N$ HCl 15 м	Остаток после обработки H_2O 30 м	Остаток после обработки $^2/_N$ HCl 15 м	Остаток после обработки H_2O 30 м	Остаток после обработки $^2/_N$ HCl 15 м
600°	65.83	57.48	65.71	51.78	64.23	56.10	71.18	55.15
700	63.18	55.18	69.86	51.41	61.67	53.62	72.15	56.42
800	70.24	60.12	76.64	65.54	76.34	65.50	75.45	70.95
900	—	—	79.47	78.38	74.68	72.74	80.52	80.07

На основании полученных при исследовании результатов можно сделать следующие выводы:

1) Потеря веса при плавках в присутствии водяного пара выше, чем в сухой атмосфере и растет с увеличением давления водяного пара; влияние пара особенно резко выражено при 600° (10 атм.) и 700°, где процесс разложения соды и кальцита протекает, очевидно, наиболее быстро. При 700° С и давлении водяных паров — 8—10 атм., содержащееся в шихте CO_2 почти полностью выделяется.

2) Результаты химического анализа (см. табл. 2) показывают, что количество нерастворимых в воде остатков — при действии водяного пара — увеличивается, что указывает на образование более устойчивых силикатов.

Величина же остатков нерастворимых в HCl растет лишь при более высоких температурах и большей продолжительности выдержки: 700, 800 и 900° — (3 ч., 5 атм.).

* Давление пара в 3—8 атм.

При 600 и 700° — (1 ч., 5 атм.) количество нерастворимых в HCl остатков — уменьшается.

Это уменьшение количества остатков, наблюдаемое при тех же температурах и в случае плавок без пара, повидимому, обусловлено образованием двойной соли карбонатов натрия и кальция, растворимой в HCl и нерастворимой в H_2O.

Кривые электрометрического титрования показывают, что в случае плавок во влажной атмосфере щелочность водной вытяжки для всех температур — ниже, чем при плавках в сухой авмосфере. С увеличением давления водяного пара — щелочность раствора падает, достигая, напр., при 700° и давлении пара 8—10 атм. незначительной величины.

Характерно, что брикеты нагревавшиеся в атмосфере водяного пара при 900° совершенно остекловались и деформировались, тогда как при нагревании брикетов без пара их внешний вид почти не изменился.

Результаты изучения продуктов нагревания под микроскопом показали следующее:

1. Изменения в составе шихты:

а) Кварц — встречается во всех изученных образцах. Уменьшение количества кварцевых зерен начинается с момента образования стекла, наблюдаемого уже при 600° (5 атм.), более заметно — при: 700° (2 ч., 10 атм.), 800° (5 атм., 1 ч.) и 900° (2 ч., 0 атм.).

При 900° (3 ч., 5 атм.) встречаются только единичные зерна кварца.

б) Кальцит. Уменьшение количества $CaCO_3$ наблюдается с повышением давления водяного пара; так уже при 600° (3 ч., 2—10 атм.) и 700° (1 ч., 5 атм.) встречаются только единичные зерна.

Вместо кальцита можно наблюдать отдельные зерна или скопления CaO с высоким показателем преломления.

в) Сода. Более устойчива чем $CaCO_3$. Единичные зерна еще встречаются при 700° (2 ч., 8—10 атм.) 800° (1 ч., 5 атм.). При 900° сода отсутствует.

2. Новообразования:

а) Стекло: Образуется в небольшом количестве уже при 600° (3 ч., 5 атм.), 700° (1 ч., 0 атм.) с дальнейшим повышением температуры и давления H_2O-пара — количество стекла значительно увеличивается.

При следующих условиях плавки: 900° в сухой и влажной атмосфере, 800° (2 ч., 10 атм.) стекло является основной массой продукта нагревания.

б) Кристаллический лучистый аггрегат состоит из тонких иголочек и представляет собой натрово-кальциевый силикат — $Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$ — образуется при следующих условиях нагревания:

600° (3 ч., 2—10 атм)
700 (2 ч., 8—10 атм.)
800 (1 ч., и 3 ч., 5 атм.)
900 (2 ч., 0 атм.)

при увеличении давления пара количество его увеличивается.

Таким образом можно считать установленным, что присутствие водяного пара (под давлением) ускоряет реакции между компонентами шихты известково-натрового стекла.

Государственный оптический институт.
Химический сектор.
Ленинград.

Поступило
25 V 1934.

EINWIRKUNG VON WASSERDAMPF AUF DIE GESCHWINDIGKEIT DER REAKTIONEN IN GLASBESCHICKUNG

Von C. JOFFE und A. ŠAKINA

(*Vorgelegt von I. Grebenščikov, Mitglied der Akademie, d. 2. VI. 1934*)

Eine Reihe von Experimenten hat erwiesen, dass Prozesse, welche während der Vorbereitung des Glases bei 1200° und darüber vorsichgehen, bei viel niedrigeren Temperaturen zu Ende geführt werden können, d. h. im Wesentlichen dann, wenn die Komponenten der Beschickung sich noch im festen Zustand befinden.

Tammann (1) und seine Schüler, Hedvall (2), Biltz (3), und andere, haben die Möglichkeit solcher Reaktionen erwiesen. Jander (4), Balarew (5), Nagai (6), und andere (7) haben ausserdem in ihren Untersuchungen festgestellt, dass die Reaktionen der Silikatebildung in feuchter Atmosphäre schneller als in trockener verlaufen.

In der vorliegenden Arbeit ist ein Versuch gemacht, die Kinetik der Reaktionen zu untersuchen, die in der Beschickung des Kalk-Natronglases im Temperaturbereich von 600 bis 900° in trockener und feuchter Atmosphäre geschehen.

Die Experimente wurden mit brikettierter Beschickung aus Quarz,* Soda und kohlensaurem Kalzium angestellt.

Die Zusammensetzung der Beschickung entspricht folgendem Glas:

SiO_2	73%
Na_2O	16
CaO	11

Das Erhitzen geschah im Autoklav, an dessen oberen Deckel ein Widerstandsrohrplatinofen angebaut ist.

Der Stahlzylinder des Autoklavs hat eine Nichromwickelung; dadurch wird die Kondensation des Wasserdampfes beseitigt, der sich infolge der Verdunstung des in den Zylinders eingegossenen Wassers bildet. Die Temperatur des Ofens wurde mittels eines Pt — Pt/Rh Thermopaares gemessen.

Die Experimente wurden bei 600, 700, 800 und 900° gemacht, in trockener und feuchter Atmosphäre bei einem Druck des Wasserdampfes von 3 bis 10 Atm.

Das Aushalten im Ofen bei maximaler Temperatur dauerte von 1 bis 4 Stunden.

Die Erhitzungsprodukte wurden unter dem Mikroskop untersucht und chemisch analysiert. Dabei wurden bestimmt:

1. Der gesamte Gewichtverlust an $H_2O + CO_2$ mittels Wägens der Brikette vor und nach dem Erhitzen.

Die Abhängigkeit des Gewichtverlustes von den Erhitzungsbedingungen ist in Tabelle 1 (S. 520) dargestellt.

2. Die Menge der unlöslichen Reste wurde durch Behandlung von ca. 0.6 g. der Einwage in der Kälte bestimmt: a) mit 25 cm^3 H_2O im Lauf von 30 Min., b) mit 25 cm^3 $^2/_N$ HCl im Lauf von 15 Min. und c) der konzentr. HCl beim Erhitzen. Die Mengen der in H_2O und HCl unlöslichen Reste sind in Abhängigkeit von den Erhitzungsbedingungen in Tabelle 2 angegeben.

* Quarz in Form von Bergkristall wurde durch ein Sieb von 900 Öffnungen pro cm^2 gelassen.

Tabelle 1

Bedingungen des Erhitzens		Gewichtverlust in %			
Dauer des Aushaltens in Stunden	Druck des Wasserdampfes in Atm.	600°	700°	800°	900° C
1	0	6.0	9.0	17.3	—
1	5	9.7	16.3	18.3	19.3
2	0	6.5	9.3	18.9	19.4
2	3	8.9	17.0*	19.3	19.4
4	0	7.0	11.5	19.2	19.5
3	5	9.8	18.3	19.4	19.8
3	2—10	16.5	—	—	—
2	8—10	—	18.2	—	—

Tabelle 2

Temperatur	Bedingungen des Erhitzens							
	1 Stunde ohne Dampf		1 Stunde 5 Atm.		4 Stunden ohne Dampf		3 Stunden 5 Atm.	
	Rest nach Behandlung mit H_2O 3) Min.	Rest nach Behandlung mir $^2/_N$ HCl 15 Min.	Rest nach Behandlung mit H_2O 30 Min.	Rest nach Behandlung mit $^2/_N$ HCl 15 Min.	Rest nach Behandlung mit H_2O 30 Min.	Rest nach Behandlung mit $^2/_N$ HCl 15 Min.	Rest nach Behandlung mit H_2O 30 Min.	Rest nach Behandlung mit $^2/_N$ HCl 15 Min.
600°	65.83	57.48	65.71	51.78	64.23	56.10	71.18	55.15
700	63.18	55.18	69.86	51.41	61.67	53.62	72.15	56.42
800	70.24	60.12	76.64	65.54	76.34	65.50	75.45	70.95
900	—	—	79.47	78.38	74.68	72.74	80.52	80.07

3. Im Filtrat wurde nach der Behandlung mit H_2O die Menge der Basen mittels elektrometrischer Titrierung von 50 cm³ des Filtrats mit $^1/_{10N}$ HCl mit Hilfe einer Wasserstoffelektrode bestimmt.

4. Die Erhitzungsprodukte sind auf zweierlei Art unter dem Mikroskop untersucht wurden, durch Eintauchen des Pulvers in Flüssigkeiten mit verschiedenen Brechungskoeffizienten, und durch das Prüfen von Schliffen.

Aus den bei der Untersuchung erlangten Resultaten ergibt sich:

1. Der Gewichtsverlust ist bei Schmelzen in Anwesenheit von Wasserdampf höher, als in trockener Atmosphäre, und steigt mit Zunahme des Wasserdampfdrucks; die Einwirkung des Dampfes ist bei 600° (10 Atm.) und 700° besonders stark ausgeprägt, wenn der Zersetzungsprozess von Soda und Kalzit offenbar am schnellsten verläuft. Bei 700° C und 8 bis

* Dampfdruck von 3—8 Atm.

10 Atm. Wasserdampfdruck scheidet das in der Beschickung vorhandene CO_2 beinahe gänzlich aus.

2. Die Resultate der chemischen Analyse (s. Tab. 2) zeigen, dass die Mengen der in Wasser unlöslichen Reste bei Wirkung des Wasserdampfes zunehmen, und dieses weist auf die Bildung von Silikaten mit grösserer Standfestigkeit hin.

Dagegen wächst die Menge der in HCl unlöslichen Reste nur bei höheren Temperaturen und bei längerer Dauer des Aushaltens: 700, 800 und 900° (3 Stunden, 5 Atm.).

Bei 600 und 700° (1 Stunde, 5 Atm.) nimmt die Menge der in HCl unlöslichen Reste ab.

Diese Verringerung der Restmengen, die bei denselben Temperaturen auch bei Schmelzen ohne Dampf beobachtet wird, ist, wie es scheint, durch die Bildung eines Doppelsalzes von Natrium- und Kalziumkarbonat bedingt, welches in HCl löslich und in H_2O unlöslich ist.

Aus den Kurven des elektrometrischen Titrierens ergibt sich, dass bei Schmelzen in feuchter Atmosphäre die Alkalinität des wässerigen Extrakts für alle Temperaturen niedriger ist, als in trockener Atmosphäre. Beim Steigen des Wasserdampfdruckes wird die Alkalinität der Lösung geringer, und sinkt z. B. bei 700° und Dampfspannung von 8—10 Atm. auf eine unbedeutende Grösse herab.

Charakteristisch sind die völlige Verglasung und Deformation der Brikette beim Erhitzen in Wasserdampfatmosphäre bei 900°, während bei Erhitzen ohne Dampf ihr Äussehen beinahe unverändert blieb. Die mikroskopische Untersuchung der Erhitzungsprodukte hat folgendes gezeigt:

1. Veränderungen in der Zusammensetzung der Beschickung: a) Quarz kommt in allen untersuchten Probestücken vor. Die Abnahme der Menge der Quarzkerne beginnt mit dem Moment der Glasbildung, die schon bei 600° (5 Atm.) beobachtet werden kann, merklicher bei 700° (2 Stunden, 10 Atm.), 800° (5 Atm., 1 Stunde) und 900° (2 Stunden, 0 Atm.). Bei 900° (3 Stunden 5 Atm.) kommen nur vereinzelte Quarzkerne vor.

b) Kalzit. Die Menge von $CaCO_3$ wird geringer mit dem Steigen des Wasserdampfdruckes; also schon bei 600° (3 Stunden, 2—10 Atm.) und 700° (1 Stunde, 5 Atm.) kommen nur vereinzelte Kerne vor.

Anstatt des Kalzits kann man vereinzelte Kerne oder Ansammlungen von CaO mit hohem Brechungsindex beobachten.

c) Soda. Fester als $CaCO_3$. Einzelne Kerne kommen noch bei 700° (2 Stunden, 8—10 Atm.), 800° (1 Stunde, 5 Atm.) vor. Soda verschwindet bei 900°.

2. Neubildungen:

a) Glas: Es bildet sich in kleiner Menge schon bei 600° (3 Stunden, 5 Atm.), 700° (1 Stunde, 0 Atm.) mit der weiteren Steigerung der Temperatur und des H_2O-Dampfdruckes nimmt die Menge des Glases bedeutend zu. Das Glas ist die Grundmasse des Erhitzungsproduktes unter folgenden Bedingungen des Schmelzens: 900° in trockener und feuchter Atmosphäre, 800° (2 Stunden, 10 Atm.).

b) Das strahlige Kristallaggregat besteht aus dünnen Nädelchen, es ist ein Natron-Kalzium-Silikat, nämlich $Na_2O\ 3CaO \cdot 6SiO_2$. Es bildet sich unter folgenden Erhitzungsbedingungen:

600° (3 Stunden, 2—10 Atm.)
700° (2 Stunden, 8—10 Atm.)
800° (1 Stunde und 3 Stunden, 5 Atm.)
900° (2 Stunden, 0 Atm.)

bei Steigerung des Dampfdruckes nimmt es an Menge zu.

Man kann also als festgestellt betrachten, dass die Anwesenheit von Wasserdampf (unter Druck) die Reaktionen zwischen den Komponenten der Beschickung des Kalk-Natronglases beschleunigt.

Staatliches optisches Institut.
Chemischer Sektor.
Leningrad.

Eingegangen
d. 25. V. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] G. Tammann und Mitarbeiter. ZS. f. anorg. Chem., 136 (1924), 114; 143 (1925), 89; 149 (1925), 21; 153 (1926), 184; 156 (1926), 20; 160 (1927), 92; 101, 161 (1927), 108; 193 (1930), 245. [2] J. A. Hedvall. ZS. f. anorg. Chem., 96 (1916), 71; 98 (1916), 47; 122 (1922), 181; 128 (1924), 1; 135 (1924), 49; 140 (1924), 243; 154 (1926), 1. [3] Biltz. ZS. f. anorg. Chem., 150 (1925), 1. [4] W. Jander. ZS. f. anorg. Chem., 163 (1927), 1; 166 (1927), 31; 168 (1927), 113; 174 (1928), 11; 190 (1930), 397; 65, 196 (1931), 321. [5] Balarew. ZS. f. anorg. Chem., 134 (1924), 117; 136 (1924), 216; 138 (1924), 349; 143 (1925); 145 (1925), 117; 153 (1926), 181; 160 (1927), 92. [6] Nagai und Mitarbeiter. Journ. Soc. Chem. Ind. Japan., 34 (1931), 35 (1932), 36 (1933). [7] Glass Research Assoc. Bull., 14 (1925), 34. — Turner und andere. Glastechn. Ber., V (1930).

ГЕНЕТИКА

А. П. ГУЛЬ и Р. Л. ДОЗОРЦЕВА

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛА У *HYMENOPTERA*

(*Представлено академиком ВУАН А. А. Сапегиным 3 VIII 1934*)

Вопросы взаимоотношения партеногенеза и пола представляют немалый интерес в общих вопросах механики определения пола. Исследования Уайтанга над *Habrobracon juglandis* дали автору возможность в последнее время выдвинуть новую гипотезу определения пола у *Hymenoptera*, у которых нормальные самцы развиваются партеногенетически из неоплодотворенных яиц и несут только один набор хромосом, а самки — из оплодотворенных яиц и имеют диплоидное число хромосом.

На основании генетических данных Уайтинг пришел к выводу, что у *Habrobracon* существует два типа гаплоидных самцов, генетически отличающихся по факторам пола, локализованных в половых хромосомах, но фенотипически сходных. Самцы одного типа несут *X*-хромосому с одним доминантным и одним рецессивным геном пола в ней (*Fg*) и один набор аутосом, т. е. имеют хромосомальную конституцию ($X+A$), самцы другого типа несут *Y*-хромосому с аллеломорфными генами (*fG*) и одним набором аутосом ($Y+A$). Самки же являются гетеризиготными по половым хромосомам (XY) и имеют два набора аутосом, т. е. имеют конституцию $XY+2A$.

Яйца девственной самки в результате расщепления должны быть строения $IX+IA$ и $IY+IA$ (в отношении 1 : 1) и поэтому от девственных самок всегда получаются оба типа самцов. При оплодотворении сперматазоид строения $X+A$ сливается с ядром яйца строения $Y+A$, сперматозоид же строения $Y+A$ соединяется с яйцом $X+A$.

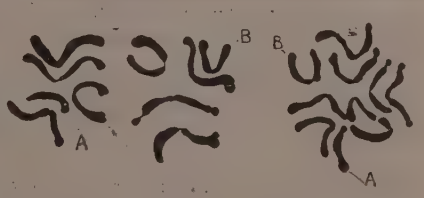
Таким образом, согласно гипотезе Уайтинга у *Hymenoptera* имеет место селективное оплодотворение (гетеросингамия). В исключительных случаях, при скрещиваниях родственных особей, происходит гомеосингамия, т. е. слияние однотипных ядер яйца и сперматозоида, но в таких случаях из оплодотворенных яиц развиваются не самки, а диплоидные самцы строения $2X+2A$ или $2Y+2A$.

Гипотеза Уйтинга побудила нас проверить цитологически какой-либо вид *Hymenoptera*, поскольку Уйтинг в своих выводах базируется исключительно на данных генетических. Работая с наездником *Pteromalus puparum* по искусственному вызыванию мутаций мы, ввиду важности вопроса, занялись цитологическим исследованием хромосомальных наборов самок и самцов у этого объекта.

Фактические данные

Материалом для исследования хромосом служили личинки и куколки *Pteromalus puparum*, полученные в отдельности от девственных и от оплодотворенных самок. Фиксировались различные стадии развития: от 1-дневных личинок до 2-дневных куколок.

Взрослые imago оказались для исследования мало пригодными, ввиду отсутствия на данной стадии митозов. Материал фиксировался по методу Навашина и по методу Левитского (хром-формол); последний дал лучшие результаты по ясности и расчленению хромосом. Срезы изготовлялись толщиной в 6.5 μ и окрашивались гематоксилином по Гейденгайму.



Фиг. 1. Фиг. 2. Фиг. 3.
Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

1. Хромосомы ♂. Метафаза. **A** — половая хромосома. 2. Хромосомы ♂. Метафаза. **B** — половая хромосома. 3. Хромосомы ♀. Метафаза. Половые хромосомы: палочкообразная **A**, V-образная **B**.

1. ♂ chromosomes. Metaphase. **A** — sex-chromosome. 2. ♂ chromosomes. Metaphase. **B** — sex-chromosome. 3. ♀ chromosomes. Metaphase. Sex-chromosomes: **A** — rod-shaped, **B** — V-shaped.

Предварительные данные, полученные при исследовании, делают весьма вероятным наличие у *Pteromalus puparum* двух типов самцов, отличающихся по строению их половых хромосом. Самцы *Pteromalus puparum* имеют во всех клетках (половых и соматических) всего по 5-хромосом ($n = 5$). Из них 4 хромосомы являются одинаковыми у всех самцов, пятая у одних самцов имеет V-образную форму, у других несколько укорочена, имеет скорее палочкообразную форму. Первые четыре хромосомы можно считать за аутосомы, пятая же является половой хромосомой, что подтверждается изучением диплоидных пластинок самки, где одна из пар состоит из неодинаковых по величине и форме хромосом.

Из общего количества 500 просмотренных препаратов от 500 личинок, полученных от заведомо девственных самок, нами получено 17 пластинок с палочкообразными половыми хромосомами и до 20 с V-образными.

Приведенные ниже пластинки (фиг. 1 и 2) иллюстрируют несколько строение хромосом у обоих типов самцов. Различия были найдены как в клетках гонады, так и соматических тканях.

Наличие двух морфологически отличных типов половых хромосом у *Pteromalus puparum* подтверждаются изучением диплоидных пластинок самок. Просматривая препараты фиксированных личинок, полученных из оплодотворенных яиц, в количестве 250, была установлена гетероморфность одной пары (половых) хромосом, в то время как остальные хромосомы морфологически парны. Всего нами получено 15 пластинок, на которых достаточно ясно видна указанная закономерность.

На рисунке (фиг. 3) изображена диплоидная пластинка самки, с 4 парами сходных хромосом и одной пары неравных.

Полученные результаты мы считаем предварительными; для полного подтверждения их нами ведутся дальнейшие исследования морфологии хромосом и сперматогенеза.

Считаем своим долгом выразить искреннюю благодарность проф. Г. А. Левитскому за консультацию, проф. Я. Я. Лусу и А. А. Прокофьевой за указания, которыми мы пользовались в процессе работы.

Выводы

I. Цитологическое изучение наборов хромосом в личинках самцов *Pteromalus puparum*, развивающихся из неоплодотворенных яиц показывает наличие у этого вида двух типов самцов, отличающихся по величине и форме половой хромосомы. Гаплоидный набор ($n = 5$) содержит четыре одинаковых у всех самцов хромосомы-аутосомы и пятую — половую у одного типа V-образной и другого палочкообразной формы.

II. Исследование наборов хромосом в личинках самок *Pteromalus puparum*, полученных из оплодотворенных яиц устанавливает диплоидное число хромосом $n = 10$.

При наличии 4 пар сходных хромосом-аутосом, пятая пара — половых хромосом явно гетероморфна, что подтверждает необходимость наличия двух типов гамет при расщеплении.

III. Морфологические отличия, полученные при цитологическом анализе хромосом у самцов и самок *Pteromalus puparum*, позволяют гипотезу Уайтинга относительно наличия двух типов самцов ($X + A$ и $Y + A$) и строения самок ($XY + 2A$) считать для *Hymenoptera* действительно возможной.

Институт генетики Академии Наук.
Ленинград.

Поступило
3 VIII 1934.

GENETICS

A CONTRIBUTION TO THE KNOWLEDGE OF SEX DETERMINATION IN *HYMENOPTERA*

By A. GUHL and R. DOZORCEVA

(*Communicated by A. Sapehin, Member of the Ukrainian Academy, 3. VIII. 1934*)

The problem of sex determination in parthenogenetic organisms is a very significant part of the general problem of sex determination.

Whiting's investigations of the sex determination in *Habrobracon juglandis* enabled him to suggest a new hypothesis of sex determination in *Hymenoptera*.

In the order of *Hymenoptera* males develop parthenogenetically from unfertilized eggs and have the haploid chromosome set, while females develop from fertilized eggs and have therefore the diploid chromosome number.

The results of the genetical analysis carried out by Whiting led him to the conclusion that in the genus *Habrobracon* there exist two types of males, differing from each other with respect to the gametic sex-factors, localized in the sex-chromosomes, but with no visible phaenotypical difference.

The first-type males have the *X*-chromosome containing two (one dominant and one recessive) sex-factors (*Fg*) and also have the haploid

autosomal set, i. e. their gametic constitution is $(X+A)$. The second-type males have the *Y*-chromosome, containing the allelomorphs of the sex-factors localized in the *X*-chromosome (fG) and also have the haploid autosomal set (const. $Y+A$).

The females are heterozygous in respect to the sex-chromosomes and have the diploid autosomal set ($XY+2A$).

The eggs of a virgin female after meiosis and the accompanying segregation are of two different types: $(X+A)$ and $(y+a)$ in the ratio of 1:1. From these two kinds of eggs there originate the two types of males described.

The spermatozoon having the $(X+A)$ constitution can fertilize only the egg having the $(Y+A)$ constitution, while the spermatozoon having the $(Y+A)$ constitution fertilizes the $(X+A)$ egg. Thus, according to Whiting's hypothesis, in the *Hymenoptera* there exists the selective fertilization (heterosyngamy). In exceptional cases, which may occur only when two individuals that are crossed to each other are very closely related, homosyngamy may take place, i. e. the fertilization of the egg with the same kind of spermatozoon. Such exceptionally fertilized eggs give rise not to normal females but to the two types of exceptional diploid males, having the constitutions $(2X+2A)$ and $(2Y+2A)$ respectively.

The object of this investigation was a cytological test of Whiting's hypothesis applied to a species of *Hymenoptera* (*Pteromalus puparum*), as Whiting bases his hypothesis only upon a genetical analysis with no cytological evidence. When studing the *X*-rays and the Radium induced mutations in the parasitic wasp *Pteromalus puparum*, we made simultaneously cytological studies of the males and the females of *Pteromalus*, considering the importance and the significance of the problem.

Results Obtained

The material used for the study of the chromosomes comprised larvae and pupae of *Pteromalus puparum* obtained from both parthenogenetical and fertilized eggs.

The material was fixed at different stages of development, from one-day old larvae to 2-day old pupae.

The adult imago forms proved to be unfit for the cytological studies, owing to the absence of the mitotic cell divisions at this stage.

The fixing agents used were Levitskij's and Navašin's solutions.

The Levitskij solution (chrome-formol) gave better results in respect of finding out the chromosome structure. Sections 6.5 μ thick were cut and stained with the Heidenhain haematoxyline.

The preliminary results obtained in the course of this study confirm the probability of the existence in *Pteromalus puparum* of the two types of males with a different sex-chromosome structure.

The *Pteromalus puparum* males have, both in the somatic and in the germ-cells, the haploid chromosome number, namely, five chromosomes ($n=5$). Four of these chromosomes are similar in shape to the corresponding four homologous chromosomes in all the males, while the fifth chromosome in some males is V-shaped, in other males it is comparatively shorter and is rod-shaped. It is likely that the four chromosomes similar in shape to their homologues in other males are the autosomes, while the fifth is the sex-chromosome. In the diploid sets of females one pair of homologous chromosomes was observed, differing in shape and in size, as may be seen

in the metaphase somatic plate. This fact is in agreement with the above stated hypothesis and makes it all the more probable.

Among the five hundred preparations studied, which had been obtained from larvae hatched from parthenogenetic eggs laid by unquestionably virgin females, 17 haploid metaphase plates were found containing the rod shaped sex-chromosome and twenty plates containing the V-shaped sex-chromosome.

Figg. 1 and 2 (p. 523) illustrate somewhat schematically the chromosome shape in both types of males.

The difference in the shape of the fifth chromosome was observed in the somatic tissues as well as in the gonads.

The existence of two morphologically different types of sex-chromosomes in *Pteromalus puparum* was confirmed by the studies of the diploid somatic plates of the females.

This heteromorphism was observed throughout all the studies. On the contrary, in all the pairs of autosomes (4 in number) the homologous members were always similar in shape. The 15 metaphase somatic plates studied in the preparations obtained from the 250 larvae hatched from fertilized eggs, showed this phenomenon with sufficient clearness.

Fig. 3 (p. 523) shows a diploid somatic plate of a female with four pairs of similar and one pair of different chromosomes. The results of these studies should so far be regarded as preliminary ones. Further studies of chromosome structures and of spermatogenesis are now being carried on for further confirmation of data obtained.

The writers take this opportunity of expressing their gratitude to Prof. G. Levitskij, to Prof. S. Lus and to A. Prokofjeva for their helpful suggestions, advice, and criticism throughout this investigation.

Summary

1) The cytological studies of the chromosome sets in the male larvae (hatched from unfertilized eggs) of *Pteromalus puparum* showed the existence in this species of two types of males differing as to size and shape of the sex-chromosome.

The haploid set of five chromosomes contains four autosomes similar in shape to their homologues in both types of males, and a fifth one — the sex-chromosome, V-shaped in one type and rod-shaped in the other type of males.

2) The cytological studies of the chromosome sets in the female larvae of *Pteromalus puparum* developed from fertilized eggs, enabled us to find the diploid chromosome number, $2n = 10$.

The existence of one pair (the fifth pair) of heteromorphous chromosomes (sex-chromosomes), four other pairs (autosomes) being homomorphous, is responsible for the formation of two kinds of gametes in the course of the reduction division.

3) The existence of two morphologically different types of sex-chromosomes in *Pteromalus puparum*, observed in the course of the cytological studies both in males and in females, makes Whiting's hypothesis of sex determination in *Hymenoptera* highly probable and is in perfect agrreement with it.

Genetics Institute of
the Academy of Sciences.
Leningrad.

Received
3. VIII. 1934.

Л. Г. ДОБРУНОВ

К ВОПРОСУ ОБ ОТНОШЕНИИ РАСТЕНИЙ К КОНЦЕНТРАЦИИ АЗОТА В ПИТАТЕЛЬНОМ РАСТВОРЕ

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 5 VII 1934*)

Некоторые растения полевой культуры предъявляют очень высокие требования к почве и удобрению. Однако, общее количество питательных элементов, поглощаемое этими растениями из почвы за период вегетации, не объясняет особенности их поведения. Среднерусская конопля относится к этой группе растений. Она весьма требовательна к азотному удобрению, хотя общий вынос азота из почвы коноплей не превышает выноса этого элемента другими, менее требовательными растениями.

В серии опытов, проведенных в 1933 г., мы хотели выяснить влияние концентрации азота в питательном растворе на энергию поглощения этого элемента различными географическими сортами конопли. Для сопоставления с коноплей в некоторые опыты был включен овес как растение, не требовательное к почве и удобрению.

Методика опытов

Опыты проведены методом водных культур. Растения (овес Лейтевицкий и четыре сорта конопли), предварительно выращенные на питательной смеси Гельригеля, в возрасте 20—30 дней переносились на растворы NH_4NO_3 различной концентрации. Последние готовились на дестиллированной воде, содержащей в одном литре 100 см³ водопроводной воды, в целях получения физиологически уравновешенного раствора. Все опыты проведены с 1000 см³ раствора при pH = 6.0. Число растений на сосуд одинаково (в отдельных опытах от 17 до 33). Через 4—5 часов растения убирались: корни отрезались, доводились до воздушносухого состояния, в котором и взвешивались. Растворы анализировались на аммиачный и нитратный азот колориметрическими методами.

Количество всего поглощенного азота (аммиачного и нитратного) расчитывалось на 100 мг корней. Таким образом характеризовали поглотительную способность корней.

Главнейшие результаты опытов приведены в абсолютных и относительных величинах.

Результаты опытов

Первые опыты преследовали цель установления различий в поглотительной способности корней овса и среднерусской конопли по отношению к азоту. Эти растения, как известно, обладают различными требованиями к почве и удобрению.

В возрасте 23 дней овес Лейтевицкий и конопля Новгород-Северская поставлены на растворы NH_4NO_3 различной концентрации (последняя ниже выражена в миллиэквивалентах на литр раствора). Продолжительность опыта 5 часов. Число растений на сосуд — 22.

По общей потребности в азоте, измеряемой количеством его, поглощенного за период опыта на сосуд с наибольшей концентрацией NH_4NO_3, растения отличались слабо: конопля — 7.87 мг N, овес — 6.92 мг.

Результаты опыта приведены в табл. 1.

Таблица 1. — Table 1

Поглотительная способность корней овса и конопли
Absorptive capacity of roots of oats and of hemp

Культура Crop	Концентрация NH_4NO_3 в м-экв. Concentration of NO_4NO_3 in m-equiv.	Поглощено азота (N) Absorption of Nitrogen (N)	
		В мг на 100 мг корней In mg for 100 mg of roots	То же в % In percentages
Овес Oats	0.50	0.962	100.0
„	0.25	0.568	57.1
„	0.125	0.277	26.0
Конопля Hemp	0.50	1.898	100.0
„	0.25	0.850	42.1
„	0.125	0.446	21.0

Как видим, при всех концентрациях соли в растворе, поглотительная способность корней конопли выше, чем овса. Однако, с уменьшением концентрации NH_4NO_3 в растворе, относительное падение ее у конопли больше. В 30-дневном возрасте растений был проведен аналогичный опыт с овсом, коноплей Новгород-Северской и Итальянской, число растений на сосуд — 17. В остальном этот опыт проведен так же, как и первый.

Результаты опыта (см. табл. 2) показывают различные отношения овса и сортов конопли к изменению концентрации азота в растворе. Поведение овса в данном случае сходно с поведением Итальянской конопли. Именно, поглотительная способность корней этих растений уменьшается незначительно и приблизительно в равной мере с понижением концентрации азота в растворе. Значительно резче снижается поглотительная способность корней Новгород-Северской конопли. Это своеобразное поведение последней не находит себе объяснения в величине

Таблица 2. — Table 2

Поглотительная способность корней овса и географических сортов конопли
Absorptive capacity of the roots of oats and geographical varieties of hemp

Концентрация NH_4NO_3 в м.-экв. Concentration of NH_4NO_3 in m-equiv.	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.4
Культура Crop	Поглощено азота (N) Amount of nitrogen (N) absorbed					
	В мг на 100 мг корней In mg for 100 mg of roots			То же в % In percentages		
Овес Oats	0.126	0.131	0.173	72.0	75.2	100.0
Конопля Новгород-Северская Novgorod-Seversky hemp	0.082	0.143	0.320	26.1	44.0	100.0
Конопля Итальянская Italian hemp	0.128	0.158	0.189	68.1	83.0	100.0

потребности ее в азоте. Так, растения поглотили следующие наибольшие количества N в мг на сосуд: овес — 2.56, конопля Новгород-Северская — 2.24 и Итальянская — 1.67 мг.

Результаты второго опыта, подтверждающие результаты первого, позволяют высказать следующие положения: 1) овес и среднерусская конопля (Новгород-Северская) различно относятся к изменению концентрации азота в питательном растворе: Новгород-Северская конопля в большей мере, чем овес, понижает производительность корней с уменьшением концентрации азота в растворе и 2) географические сорта конопли также не одинаково реагируют на уменьшение концентрации азота в растворе: Итальянская конопля в этом отношении менее чувствительна, чем Новгород-Северская.

Расположение этих трех растений в ряд, по чувствительности их к изменению концентрации NH_4NO_3 в растворе, вполне согласуется с известной характеристикой их по требовательности к почве и удобрению.

Следующий опыт имел целью установить отношение различных географических сортов конопли к изучаемому фактору. Для этого было взято три сорта конопли, проявляющие различную приспособленность к условиям недостаточного обеспечения их доступными питательными веществами. Так, в полевом опыте 1932 г. на почве, очень бедной питательными веществами, сорт Ферралония имел высоту стеблей выше 1.5 м, Новгород-Северская конопля не достигала 0.5 м. Моздокская занимала, примерно, промежуточное положение.

Опыт проведен с растениями в возрасте 24 дней. Продолжительность его 4 часа. Растений на сосуд — 33. В остальном опыт проведен как описано выше. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3. — Table 3

Поглотительная способность корней различных географических сортов конопли
Absorptive capacity of the roots of different geographic varieties of hemp

Концентрация NH_4NO_3 в м.-экв. Concentration NH_4NO_3 in m-equiv.	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.4
Культура Сгор	Поглощение азота (N) Absorbtion of Nitrogen (N)					
	В мг на 100 мг корней In mg for 100 mg of roots			То же в % In percentages		
Новгород-Северская . . . . . Novgorod-Seversky	0.065	0.195	0.469	100	300	722
Моздокская . . . . . Mozdoksky	0.074	0.150	0.455	100	203	615
Ферралония . . . . . Ferralonia	0.095	0.185	0.422	100	195	466

Потребность растений в азоте, измеряемая, как раньше, наибольшим количеством его, поступившим в растения, достигает максимума у Ферралонии и минимума у Моздокской конопли (Ферралония — 7.10, Новгород-Северская — 6.63 и Моздокская 5.87 мг N на сосуд).

Как видим из таблицы, поведение Новгород-Северской конопли противоположно поведению Ферралонии: при наибольшей концентрации NH_4NO_3 в растворе, по поглотительной способности корней Новгород-Северская конопля занимает первое место, Ферралония — последнее. При

наименьшей концентрации, напротив, первое место принадлежит Ферралонии, Моздокская конопля занимает промежуточное положение между ними. Наибольшее увеличение поглотительной способности корней Новгород-Северской конопли с увеличением концентрации азота в растворе и, наоборот, наименьшее у Ферралонии — указывают на различную отзывчивость этих сортов конопли в данную стадию развития на изменение концентрации этого элемента в растворе.

На основании приведенных данных мы склонны признать наличие различной отзывчивости растений к изменению концентрации азота в растворе, которая весьма резко выражена не только у отдельных видов, но и сортов растений. Видимо отношение их к концентрации питательного элемента (азота) в растворе, определяемое по степени изменения поглотительной способности корней, может служить одним из показателей требовательности их к почве и удобрениям.

Работа продолжается в направлении изучения динамики поглотительной способности корней за период вегетации растений, а также объема, веса и абсорбционной поверхности корней.

Институт конопли.
Глухов

Поступило
5 VII 1934.

PLANT PHYSIOLOGY

ON THE PROBLEM OF THE RELATION OF PLANTS TO THE CONCENTRATION OF NITROGEN IN THE NUTRIENT SOLUTION

By L. DOBRUNOV

(*Communicated by A. Richter, Member of the Academy, 5. VII. 1934*)

Some field crops make very heavy demands on fertilizer and on the soil. However the general quantity of nutrient elements assimilated by these plants from the soil during the period of their vegetation does not explain the peculiarities of their behaviour. Central Russian hemp belongs to this class of plants. It is qulte exacting in regard to nitrogenous fertilizer, although the usual extraction of nitrogen from the soil by the hemp is not greater than the consumption of this element by other less exacting plants.

In a series of experiments carried out in the year 1933, we aimed to ascertain the influence of the concentration of nitrogen in the nutrient solution on the energy of absorption of this element by various geographic varieties of hemp. For comparison with the hemp, oats, as a crop making no demands on the soil for fertilizer, was included in several experiments.

The Method of the Experiments

The experiments were carried out by the method of aqueous culture. The plants (Leitevitski oats and four varieties of hemp) were reared in the nutrient mixture of Helrigel to the age of 20 to 30 days and then transferred to a solution of NH_4NO_3 of various concentrations. The latter was prepared in distilled water to which had been added hydrant water in the amount of 100 cm^3 to each litre for the purpose of obtaining a physiologically balanced solution. All experiments were conducted with 1000 cm^3 of

solution with $pH = 6.0$. The number of plants in a container was the same (in different experiments from 17 to 33). After 4 to 5 hours the plants were taken out, the roots were cut off, exposed to the air till atmospheric desiccation and then weighed. The solutions were analyzed for ammoniacal and nitrate nitrogen by the methode of colorimetry.

The total quantity of absorbed nitrogen (ammoniacal and nitrate) was calculated for a 100 milligrams of roots. In this way the assimilative capacity of the roots was determined. The principal results of the experiments were computed in absolute and relative quantities.

Results of the Experiments

The first experiment was for the purpose of ascertaining the difference in absorptive capacity of the roots of oats and of central Russian hemp with regard to nitrogen. These plants, as is well known, make different demands on the soil and for fertilizer.

At the age of 23 days the Leitewitski oats and the Novgorod-Seversky hemp were placed in solutions of NH_4NO_3 of different concentrations. (The concentrations are expressed below in milli-equivalents per litre of solution.) The experiment lasted 5 hours; number of plants in a vessel — 22.

In their aggregate nitrogen requirements, measured by the quantity of it absorbed during the period of the experiment in the vessel of greatest NH_4NO_3 concentration, the plants differed but little: hemp 7.87 mg of N; oats 6.92 mg of N.

The results of the experiment are shown in table 1.

As we see, at all concentrations of the salt in the solution, the absorptive capacity of hemp roots is greater than of oats roots. However, with diminished concentrations of NH_4NO_3 the relative capacity of hemp drops faster.

An analogous experiment was carried out with 30-day growths of oats and of Novgorod-Seversky and Italian hemp; number of plants to the vessel — 17. In other respects the experiment was conducted just as the first one.

The results of the experiment (see table 2) show the relative difference between oats and varieties of hemp at various concentrations of nitrogen in the solution. The behaviour of oats in the given case is quite similar to the behaviour of the Italian hemp. That is to say, the absorptive capacities of the roots of these plants diminish somewhat and to approximately an equal degree when the nitrogen concentration of the solution is lowered. But the absorptive capacity of the Novgorod-Seversky hemp's roots is affected much more abruptly. This, its characteristic behaviour, cannot be explained on the ground of a greater nitrogen requirement. For the plants absorbed the following maximum quantities (in mg) per vessel: oats — 2.56; Novgorod-Seversky hemp — 2.24; and Italian hemp — 1.67.

The results of the second experiment confirm the results of the first, and permit the following statement of the situation: oats and Central Russian (Novgorod-Seversky) hemp respond differently to a change of concentration of nitrogen in the nutrient solution: Novgorod-Seversky hemp's roots, more rapidly than those of oats, lose effectiveness when the concentration of nitrogen in solution is diminished; Italian hemp is in this respect less sensitive than the Novgorod-Seversky one.

The order of arrangement of these plants according to their sensitiveness to change in concentration of NH_4NO_3 in solution corresponds fully to their well-known characteristics in their demands on the soil and on fertilizer.

The following experiment had as its purpose the determination of the relations of various geographic varieties of hemp to the factor that we are studying. Three sorts of hemp manifesting different adaptability to conditions of insufficiency of available nutrient substances were taken for the experiment. Thus, in a field experiment in 1932 in very poor soil, the Ferralonia variety attained a stalk height of more than 1.5 m, whilst Novgorod-Seversky hemp failed to reach 0.5 m and Mozdoksky occupied a mid position between these two.

The experiment was conducted with plants 24 days old and lasted 4 hours, with 33 plants to the vessel. In other respects the experiment was conducted as described above. The results are shown in table 3 (p. 529).

The nitrogen requirements of the plants, measured as before by the greatest quantity that was taken up by them, reached a maximum in the case of the Ferralonia and a minimum in the case of Mozdoksky hemp (Ferralonia — 7.10; Novgorod-Seversky — 6.63, and Mozdoksky 5.87 mg N per vessel).

As we see from the table, the behaviour of Novgorod-Seversky hemp is in contrast to that of Ferralonia: when the concentration of NH_4NO_3 is greatest, the absorptive capacity of Novgorod-Seversky's roots takes first place and Ferralonia takes the least. On the other hand, when the concentration is the least, Ferralonia takes first place. Mozdoksky lines up about midway between the other two. The greatest increase of absorptive capacity on the part of Novgorod-Seversky hemp in connexion with increase of concentration of nitrogen in solution, and, on the contrary, the slightest increase on the part of the Ferralonia, indicate the differences in responsiveness of these varieties of hemp in the given stage of development to changes of concentration of this element in solution.

On the basis of these data we are inclined to recognize the existence of difference in responsiveness of plants to different concentrations of nitrogen in solution, which is quite marked, not only between different species but even between different varieties of plants. Apparently their relation to the concentration of the nutrient substance (nitrogen) in solution, as defined by the amount of change of absorptive capacity of their roots, may serve as one of the indications of their requirements of fertilizer and demands on the soil.

This work is being continued in the form of reserch into the dynamics of the absorptive capacity of roots during the period of plant growth as well as of the size, weight, and absorptive surface of roots.

Institute of Hemp.
Glukhov.

Received
5. VII. 1934.

И. М. ВАСИЛЬЕВ

О ФАКТОРАХ ЯРОВИЗАЦИИ ОЗИМЫХ РАСТЕНИЙ

(*Представлено академиком Н. С. Тулайковым 14 VI 1934*)

Если практическое значение яровизации не вызывает сомнения и мы в этом году имеем яровизированных посевов уже сотни тысяч га, то в теории яровизации имеется еще много недоработанного.

По Лысенко выходит, что каждое растение, требуя своего особого комплекса факторов для подготовки к плодоношению, может плодоносить лишь под воздействием этого комплекса. В четвертом номере „Бюллетеня яровизации“(1), в котором автор на основе последних своих данных дает развернутую теорию яровизации, сказано в частности для озимых: „...Озимая пшеница для прохождения первой стадии яровизации т р е б у е т (разрядка наша. — *И. В.*) пониженной температуры (от 0 до + 10°) при наличии влажности и воздуха; темнота и свет в этом случае роли не играют. Для прохождения второй стадии этими же растениями т р е б у е т с я (разрядка наша. — *И. В.*) повышенная температура и обязательно длинный день, — а еще лучше беспрерывное освещение, влажность и воздух“ (стр. 48). Слово „требуется“, выделенное нами разрядкой, определяет именно обязательность указанных автором условий для прохождения озимых процессов, связанных с плодоношением, что характерно для всех и в том числе для последних публикаций Лысенко.

Между тем давно уже было установлено, что озимые могут плодоносить и при отсутствии тех условий, которые устанавливает Лысенко. Еще Муринов (2) показал, что озимые выколашиваются в тот же год при посеве их ранней весной в теплой оранжерее. Этот факт был подтвержден потом Максимовым и Поярковой (3), Вакаром (4) и другими.

Было затем установлено, что выколашивание озимых находится в большой зависимости, на ряду с температурой, от длины дня. Вполне определенные данные получены были в этом направлении американскими исследователями Мак-Киннеем и Сандо (5-6) и Лебединцевой (7). Короткий день в первые недели развития растений в опытах Мак Киннея и Сандо действовал в том же направлении, как и пониженная температура, ускоряя выколашивание.

Уже приведенных указаний достаточно, чтобы видеть, что представления Лысенко о факторах яровизации озимых нуждаются в коррективе.

Приведем еще дополнительные данные из наших собственных исследований. Со специальными целями, о которых мы в данном месте говорить не будем, в течение двух зим нами проводились такие опыты. Ряд озимых пшениц, в озимости которых не приходится сомневаться, в начале ноября высевались в неяровизированном виде в вегетационные сосуды в комнате. Затем сосуды разбивались на серии, и каждая имела свой тепловой и световой режим, как видно ниже.

Источником дополнительного освещения в ночные часы были мощные, в 1000 ватт, лампы, подвешенные на высоте 1 м над растениями и на $1^1/_2$ м одна от другой.

Как видим, при всех создаваемых нами условиях теплового и светового режима все озимые пшеницы колосились без предварительной яровизации. Различие было только во времени наступления и энергии колошения в отдельных сериях, что представляет специальный интерес. Раньше всего заколосились пшеницы в серии I и колосились дружно. Позже всех—

в серии IV, имея растянутый период колошения. Растянутым периодом колошения характеризовались пшеницы также в сериях II и III.

Наибольшую важность представляет для нас серия IV. Условия развития растений здесь далеко выходят за пределы тех, которые по Лысенко являются необходимыми и обязательными для подготовки озимых пшениц к плодоношению. Растения имели все время непрерывное освещение и температуру не ниже 20°.

Возникает вопрос, в какой мере в приведенных нами сериях задерживался процесс колошения, в сравнении с яровизированными растениями. В одном из наших опытов были и яровизированные пшеницы, те же сорта, за исключением московской. Посев их был произведен как обычно, после всходов они находились в таких же условиях, как растения из серии IV, т. е. получали беспрерывное освещение и имели температуру 20—25°. От посева до колошения потребовалось каждой из этих пшениц следующее число дней:

Кооператорка	54
Ржано-пшен. гибр. 27/36	54
118	54
121	58
329	58

В сравнении с любой из первых четырех серий, как видим, яровизированные пшеницы имели значительно более короткий период от посева до колошения. Примем теперь во внимание период яровизации семян. Для „кооператорки" по Лысенко требуется для яровизации при t° от 0 до + 2° 45 дней. Для *lutescens* 329, как более озимой, еще больше. В наших опытах проростки семян выдерживались при t° от 0 до + 2° 60 дней. Возьмем минимальный срок 45 дней. Если эти 45 дней прибавим теперь к тому количеству дней, которое проходили пшеницы от посева до колошения, то получим следующие данные:

Кооператорка	99 дней
Ржано-пшен. гибр. 27/36	99 „
118	99 „
121	103 „
329	103 „

Для 118, 121 и 329, конечно, срок яровизации в 45 дней недостаточен, но так как у нас точных сроков яровизации для этих пшениц нет, мы принимаем 45 дней, зная заранее, что для этих пшениц данные будут преуменьшенными. Если теперь сопоставим число дней, в которые растения готовились к колошению, при предварительной яровизации семян по способу Лысенко и без яровизации, в создаваемых нами условиях, видим, что период от начала прорастания семян до колошения растений в нашей серии I отнюдь не больше, чем при яровизации семян. Серии II и III приближаются к этому, отличаясь лишь растянутостью периода колошения.

Из сказанного вытекают следующие важные выводы:

1. Условия, которые мы создаем проросткам семян озимых пшениц, при яровизации их по способу Лысенко, являются отнюдь не единственными условиями, при которых могут происходить процессы, о п р е д е л я ю щ и е подготовку растений к плодоношению. Возможности для прохождения этих процессов гораздо более широкие.

2. Эти условия вместе с тем не являются такими, при которых обеспечивается наиболее быстрое прохождение процессов, обусловливающих подготовку растений к плодоношению.

Всесоюзный институт
зернового хозяйства.
Саратов.

Поступило
14 VI 1934

I серия. Со времени всходов 45 дней t° 8—10° и естественный день 7—8 часов Затем t° 20—25° и непрерывное освещение

I series. For the first 45 days after sprouting temperature 8—10°C and natural day of 7—8 hours. Then t°20—25°C and continuous illimination

Название пшениц Name of wheat variety	Посев Date of sowing	Всходы Date of sprouting	Начало колошения Beginning of earing	50% колошения 50% of earing	Число дней от посева до Number of days from date of sowing till: начала колошения beginning of earing	50% колошения 50% of earing
Кооператорка Cooperatorka	5 XI	17 XI	10 II	10 II	97	97
Ржано-пшен. гибр. 27/36 Rye-wheat hybrid 27/36	„	17 X	10 II	10 II	97	97
Московская Moscovskaya	„	„	15 II	20 II	102	107
№ 118	„	„	13 II	14 II	100	101
№ 121	„	„	17 II	23 II	104	110
№ 329	„	„	15 II	19 II	102	106

II серия. Со времени всходов 15 дней t° 8—10°, естественный день 7—8 часов Затем t° 20—25°, непрерывное освещение

II series. For the first 15 days after sprouting temperature 8°—10°C and natural day of 7—8 hours. Then t°20—25°C and continuous illumination

Название пшениц Name of wheat variety	Посев Date of sowing	Всходы Date of sprouting	Начало колошения Beginning of earing	50% колошения 50% of earing	Число дней от посева до Number of days from date of sowing till: начала колошения beginning of earing	50% колошения 50% of earing
Кооператорка Cooperatorka	5 XI	17 XI	5 II	10 II	92	97
Ржано-пшен. гибр. 27/36 Rye-wheat hybrid 27/36	—	—	7 II	13 II	94	100
Московская Moscovskaya	—	—	7 III	15 III	122	130
№ 118	—	—	8 II	7 III	95	132
№ 121	—	—	20 II	13 III	107	128
№ 329	—	—	19 II	17 III	106	132

III серия. Со времени всходов 45 дней 9-часовой день, t° 20—25° Затем непрерывное освещение, t°20—25°

III series. For the first 45 days after sprouting temperature 20°—25°C, daytime — 9 hours. Then t° 20—25° C and continuous illumination

Название пшениц Name of wheat variety	Посев Date of sowing	Всходы Date of sprouting	Начало колошения Beginning of earing	50% колошения 50% of earing	Число дней от посева до Number of days from date of sowing till	
					начала колошения beginning of earing	50% колошения 50% of earing
Кооператорка . . . . . Cooperatorka	5 XI	17 XI	25 II	28 II	112	115
Ржано-пшен. гибр. 27/36 . Rye-wheat hybrid 27/36	—	—	18 II	25 II	105	112
Московская . . . . . Moscovskaya	—	—	20 II	26 II	107	113
№ 118	—	—	13 II	23 II	100	110
№ 121	—	—	7 III	13 III	122	128
№ 329	—	—	19 II	28 II	106	115

IV серия. Все время со дня всходов t° 20—25° и непрерывное освещение

IV series. All the time after sprouting temperature 20°—25° C and continuous illumination

Название пшениц Name of wheat variety	Посев Date of sowing	Всходы Date of sprouting	Начало колошения Beginning of earing	50% колошения 50% of earing	Число дней от посева до Number of days from date of sowing till	
					начала колошения beginning of earing	50% колошения 50% of earing
Кооператорка . . . . . Cooperatorka	5 XI	17 XI	18 III	8 IV	133	154
Ржано-пшен. гибр. 27/36. Rye-wheat hybrid 27/36	„	„	20 III	8 IV	135	154
Московская . . . . . Moscovskaya	„	„	29 III	14 IV	144	160
№ 118	„	„	14 III	8 IV	129	154
№ 121	„	„	8 IV	—	154	—
№ 329 *	„	„	—	—	—	—

* Ко времени написания статьи — 20 IV — № 329 еще не выколосилась, но накануне этого. 50% выхода в трубку отмечено 3 III. At the date of writing this paper — 20 IV — No 329 had not yet eared but was on the eve of earing. 50% shooting stage was noted on 3 III.

ON FACTORS OF YAROVIZATION OF WINTER VARIETIES

By I. VASILJEV

(*Communicated by N. Tulaikov, Member of the Academy, 14 VI 1934*)

Although the practical importance of yarovization is universally acknowledged and we already have in the current year hundreds of thousands of hectares of yarovized crops, there is still very much that is incomplete in the theory of yarovization.

According to Lysenko, since each plant requires a specific complex of factors to be able to come to fruition, it can only bear fruit under the action of that complex. In the fourth issue of the 'Bulletin of yavorization' (1), wherein the author gives a developed theory of yarovization on the basis of his latest data, it is said about winter wheats: '... in order to complete its first stage of yarovization, winter wheat requires (our spacing — *I. V.*) a low temperature (from 0° to + 10°) simultaneously with moisture and air; light and darkness have no importance in this case. For completing the second stage these same plants require (our spacing. — *I. V.*) a high temperature, more especially a long day — and, better still, continuous illumination, moisture and air' (page 48).

The word 'requires', our spacing specially emphasizes the obligatoriness of the conditions indicated by the author for the accomplishment by winter varieties of the processes connected with fructification, which is characteristic of all Lysenko's works, including his most recent publications.

It has, nevertheless, already been proved that winter varieties can bear fruit likewise in the absence of the conditions established by Lysenko. Murinov (2) has already shown that winter varieties ear the same year if sown early in spring in a warm greenhouse. This fact was later confirmed by Maximov and Pojarkov (3), Vakar (4), and others.

It has been further established that the earing of winter varieties greatly depends on the length of daytime besides temperature. Quite definite data were obtained on this point by the American investigators McKinney and Sando (5, 6) and by Lebedinceva (7). Short days during the plant'firsts weeks of growth had the same action in the experiments of McKinney and Sando as low temperature in accelerating earing.

The above information is amply sufficient to show that Lysenko's conceptions of thef actors of yarovization of winter varieties must be corrected. We shall now give some supplementary data from our own investigations.

For special purposes, which we shall not discuss here, we carried out the following experiments during two winters. A number of unquestionable winter wheat varieties were sown by us in the beginning of November in an unyarovized condition in vegetative vessels and kept in a room. The vessels were later divided into series and each series had its proper heat and light régime, as shown below.

The supplementary sources of light during night time were powerful 1000 watt lamps suspended at a height of one metre above the plants at a distance of $1^1/_2$ metre from each other.

And so we see that all the winter wheats eared under all the different heat and light régimes of our experiments without any preliminary yarovization.

The only difference was in the time of the commencement and energy of earing in the separate series, and this is quite a specific question. The earliest to ear were the wheats of series I and they eared simultaneously. The last to ear was series IV with an extended period of earing. The wheats in series II and III were also characterized by extended earing stages.

The series IV is of the greatest interest to us. The conditions of growth in the experiment were very far removed from those which according to Lysenko are essential and obligatory for the winter wheats to be able to come to fruition. The plants had continuous illumination and a temperature of not lower that 20° C.

The question arises of the degree to which the earing stage in our experiments was retarded in comparison with that of yarovizated plants. In one of our experiments we had yarovizated wheats of the same varieties with the exception of the Moscovskaya variety. Their sowing was made in the usual manner and after sprouting they were kept under the same conditions as plants of series IV, i. e. had continuous illumination and a temperature of 20—25° C. The number of days needed for each of these varieties to attain the earing stage was:

Cooperatorka	54
Rye-wheat hybrid 27/36	54
No 118	54
No 121	58
No 329	58

We see that in comparison with any one of the first four series the yarovizated wheats showed a very much shorter period from sowing to earing. Let as now take into account the period of yarovization. The Cooperatorka requires, according to Lycenko, 45 days for yarovization at a temperature of from 0 to + 2° C. *Lutescens* 329, being more of a winter variety, requires a still longer period. In our experiments the germinated seeds were kept for 60 days at a temperature of from 0 to + 2° C. Let us take the minimum period of 45 days. If we now add these 45 days to the number of days from sowing to earing we shall then have the following:

Cooperatorka	99 days
Rye-wheat hybrid 27/36	99 „
No 118	99 „
No 121	103 „
No 329	103 „

Of course, a period of yarovization of 45 days for the varieties No 118, No 121, and No 329, is insufficient, but as we have not got the exact periods of yarovization of these varieties, we adopt 45 days, knowing beforehand that we are adopting understated values. If we now compare the number of days required for the plant to reach the earing stage with preliminary yarovization of the seeds according to Lysenko's method and without yarovization in our conditions, we shall find that the period from the beginning of the germination of the seeds till the earing stage of the plants is nowise longer in our series I than for yarovizated seeds. Series II and III are close to these figures, differing only by an extended period of earing.

The following important conclusions are to be drawn from the above:

1. The conditions which we create for germinated seeds of winter wheats by their yarovization according to Lysenko's method are far from being the only conditions under which the processes necessary for the

plants to come to fruition can proceed. The possibilities for the accomplishment of these processes are much more varied.

2. These conditions are likewise not those which insure the most rapid completion of the processes essential for the plants to come to fruition.

All-Union Institute of Grain Farming.
Saratov.

Received
25. IV. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Т. Д. Лысенко. Бюлл. яровизации, № 4, стр. 1—57, 1932. [2] А. Д. Муринов Из результатов вегет. оп. и лабор. работ Моск. с-х. инст., IX, 1914, стр. 167—252. [3] Н. А. Максимов и А. И. Пояркова. Тр. по прикл. бот., т. 14, № 1, 1924—1925, стр. 211—234. [4] Б. А. Вакар. Научно-агрон. журн., т. 2, 1925, стр. 776—785. [5] K. H. McKinney and W. S. Sando. Science, 71, No 1852, 1930, pp. 668, 670. [6] H. H. McKinney and W. S. Sando. Journal of Heredity, XXIV, May, 1933, No 5, pp. 169—181. [7] Е. В. Лебединцева. Тр. по прикл. бот., серия III, № 3, 1933, стр. 141—155.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

В. В. ЦЕРЛИНГ и А. Р. ЧЕПИКОВА

К ВОПРОСУ О ТИПЕ ПРОЦЕССА ЯРОВИЗАЦИИ. II

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 10 VII 1934*)

Уяснение типа процесса яровизации является задачей, обеспечивающей успешное изучение условий яровизации отдельных растений и скорейшее внедрение достигнутых в этой области результатов в практику социалистического сельского хозяйства. По Лысенко, яровизация есть скачок в развитии растения, это есть грань, после которой накопившиеся количественные изменения дают новое качество. Отсюда следует, что, с одной стороны, этот процесс не обратим и, с другой, недояровизированные растения не будут ничем отличаться от обычных посевов. В работе Клебса есть чрезвычайно яркие материалы, характеризующие развитие растений как процесс постепенного приобретения новых качеств по мере приобретения количественных изменений; так растение (*Sempervivum Funkii*), получившее 2 дня непрерывного освещения, уже значительно отличалось от контрольного, и эти различия усугублялись по мере увеличения числа непрерывных дней, что дало при 5 днях ветвистый стебель с цветами. О том же говорят результаты его исследований с различной длительностью дня.

Подобную реакцию растения на постепенное изменение внешних условий отмечают в своих работах Долгушин, Ботвиновский, Разумов, Любименко и ряд других. Акад. А. А. Рихтер в своей последней работе указывает на постепенное изменение положения изоэлектрической точки по мере удлинения периода яровизации.

Результаты нашей предыдущей работы (ДАН, т. III, № 6, 1934) также отмечают, что процесс яровизации не только имеет протяженность во времени, но все получающиеся при этом изменения в растении обусловливают

различное развитие растений. Так, лисохвост и клевер одноукосный реагировали особенно резко, а два других растения менее резко, постепенным увеличением числа головок и ускорением цветения по мере увеличения продолжительности периода яровизации (см. табл. 2 в нашем предыдущем сообщении).

Все это указывает, что яровизация, очевидно, не есть резкий скачок в процессе, а сам постепенно развивающийся процесс. Следовательно, могут быть получены недояровизированные, яровизированные и разъяровизированные растения. Фактические материалы по первым двум состояниям растений представлены довольно подробно в различных работах других авторов, а также и в настоящей работе. Положение же об обратимости яровизации чрезвычайно мало освещено; однако обнаружение этого явления может значительным образом уяснить характер процесса яровизации.

Клебс на *Sempervivum Funkii* получил ярко выраженную обратимость стадий развития под влиянием изменения внешних условий; путем воздействия непрерывным освещением была вызвана репродуктивная стадия — прикорневая розетка листьев образовала стебель с редко посаженными листьями. Через месяц растения были помещены в вегетационный домик на обычный мартовский день, что вызвало образование плотной розетки листьев на верхушке стебля, т. е. наступила снова вегетативная стадия, а рост стебля прекратился.

Чрезвычайно интересны в этом отношении результаты работы Ботвиновского с *Perilla ocymoides*. Автору удалось путем включения в определенном возрасте растения длинного дня (10 часов) вызвать изменение последовательности стадий: после репродуктивной снова была получена вегетативная, которая в свою очередь была сменена репродуктивной. Этот факт дает автору право утверждать, что последовательность стадий есть функция от изменения внешних условий.

Близко к этому стоят результаты настоящей работы с клевером двуукосным. Как указывалось выше при разборе доминирования факторов яровизации, для этого растения число дней яровизации являлось фактором 1-го порядка, а фактором 2-го порядка—температура при яровизации. С увеличением числа дней яровизации с 5 до 10 замечается незначительное ускорение фазы цветения и более заметное повышение числа головок. Дальнейшее удлинение срока яровизации вызвало резко-отрицательную реакцию растения, т. е. растения не цвели или цвели с запозданием почти на 18 дней и образовали значительно меньшее (почти в 3—4 раза) количество цветочных головок, чем растения предыдущих вариантов опыта (см. таблицу на стр. 541).

Приведенные литературные и экспериментальные данные думается дают основание полагать, что стадия яровизации есть процесс образования новых качеств по мере накопления количественных изменений, а не внезапное приобретение новых свойств.

Все затронутые в этой и предыдущей работах вопросы должны быть рассматриваемы как первая попытка подойти к сущности процесса яровизации. В настоящее время работа в данном направлении нами продолжается.

Всесоюзный институт кормов.
Москва.

Поступило
10 VII 1934.

Клевер красный двуукосный

Явление „обратимости яровизации" при удлинении срока яровизации

Double-cut red clover

Phenomenon of 'reversibility' of yarovization on the lengthening of the period of yarovization

Варианты яровизации Yarovization variants		Число дней до цветения Number of days till flowering	Число головок Number of heads	Варианты яровизации Yarovization variants		Число дней до цветения Number of days till flowering	Число головок Number of heads
1. Контрольные растения Control plants		Цветения не было No flowering	8				
2. Яровизир. при + 5°C в течение 5 суток Yarovized at + 5° C during 5 days	M $\pm m$	86.0 ± 0.00	9.75 ± 1.825	5. Яровиз. при + 10°C в течение 5 суток Yarovized at + 10° C during 5 days	M $\pm m$	88.75 ± 1.215	6.75 ± 1.405
3. То же в течение 10 суток Ditto — during 10 days	M $\pm m$	85.5 ± 0.55	12 ± 1.74	6. То же, в течение 10 суток Ditto — during 10 days	M $\pm m$	88.25 ± 0.625	12.5 ± 1.405
4. То же в течение 20 суток Ditto — during 20 days	M $\pm m$	Цветения не было No flowering	3.5 ± 0.7	7. То же в течение 20 суток Ditto — during 20 days	M $\pm m$	100.7 ± 0.47	4.74 ± 0.85

PLANT PHYSIOLOGY

ON THE QUESTION OF THE TYPE OF THE PROCESS OF YAROVIZATION. II

By V. CERLING and A. ČEPIKOVA

(Communicated by A. Richter, Member of the Academy, 10. VII, 1934)

The understanding of the type of the process of yarovization is a problem which will guarantee the successful study of the conditions of yarovization of different plants and of a speedy application of the results achieved in this domain to practice in socialist agriculture.

According to Lysenko, yarovization is a jump in the development of the plant, it is a limit beyond which the accumulated quantitative modifications produce a new quality. Hence it follows that, on the one hand, this process is not reversible and, on the other, that plants with incomplete yarovization will nowise differ from the usual crops. Klebs' work contains extremely clear data characterizing the growth of plants as a process of the gradual acquirement of new qualities as quantitative changes are accumulated, so a plant (*Sempervivum Funkii*) treated with 2 days of continuous illumination already differed considerably from the control plant and with a further increase in the number of days of continuous illumination this difference became greater and greater, so that five days of such illumination resulted in a branching stem with flowers. His investigations on the effects of varying lengths of daylight lead to the same conclusions.

Dolgušin, Botvinovskij, Razumoij, Lubimenko, and others, have shown in their works a similar reaction of a plant to the gradual change of environmental conditions. A. Richter, Member of the Academy, demonstrates in his latest work the gradual change in the position of the isoelectric point with the lengthening of the period of yarovization.

The results of our preceding paper (C. R. Acad. Sci URSS, v. III, N_0 6, 1934) also indicate that not only the process of yarovization occupies a certain duration in time but that all the changes herewith occurring in the plant lead to a different development of the plant. So meadow foxtail and single-cut clover responded very markedly and the two other plants less markedly to the lengthening of the period of yarovization by a gradual increase in the number of heads and by an acceleration of flowering (see table 2 in our preceding paper).

All this shows that yarovization is obviously not an abrupt jump in the process but is itself a gradually developing process. Consequently there can be produced plants incompletely yarovized, fully yarovized plants, and plants with a loss of yarovization. The actual data for the first two conditions have been comparatively fully presented in various works of other authors and also in this work. But the question of the reversibility of yarovization has been scantily discussed, although elucidation of this phenomenon will considerably forward the understanding of the process of yarovization.

Klebs obtained a clearly expressed reversibility of the stages of development in *Sempervivum Funkii* by changing environmental conditions: the reproductive stage — the formation of a stem with far placed leaves by the rosette at the root — was produced by the action of continuous illumination. In a month's time the plant was transferred to a green-

house and exposed to normal March days with the result that a compact rosette of leaves appeared at the top of the stem, that the further growth of the stem ceased, and that thus the vegetative stage was again resumed.

The results of the work of Botvinovskij with *Perilla ocymoides* are most instructive in this respect. By introducing a long (10 hours) day at a definite stage in the growth of the plant the author succeeded in changing the consecutiveness of the stages: after the reproductive stage he produced the vegetative stage, which was in its turn followed by the reproductive one. This fact allowed the author to affirm the consecutiveness of stages to be a function of the changes of environmental factors.

The results of the present work obtained with double-cut clover are close to the above. When discussing above the predominance of factors of yarovization in this plant it was shown that the number of days of yarovization was a factor of the first order and the temperature during yarovization a factor of the second order. On increasing the number of days of yarovization from 5 days to 10 there occurs an insignificant shortening of the flowering stage and a somewhat more noticeable increase in the number of heads. A further increase of the period of yarovization produced a sharply negative reaction of the plants, i. e. the plants either did not flower or flowered with a delay of almost 18 days and formed a considerably smaller (almost 3—4 times) number of heads than plants of the preceding variants of the same experiment (see table on p. 541.)

All the above data, it seems, lead to the assumption that the yarovization stage is a gradual process of the formation of new qualities with the accumulation of quantitative changes, but not an instantaneous acquirement of new properties.

All the questions discussed in this and the preceding papers must be accepted as a first attempt to approach the essence of the process of yarovization. We are continuing our investigations in this direction.

All-Union Institute of Fodder.
Moscow.

Received
10. VII. 1934.

Е. И. СОТНИКОВ

ОБРАЗОВАНИЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ ГРИБКОМ *ASPERGILLUS NIGER*

III. ОБРАЗОВАНИЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ НА МНОГОКРАТНО-СМЕННОМ РАСТВОРЕ

(Представлено академиком А. А. Рихтером 15 VI 1934)

Экспериментальный материал, изложенный в предыдущих статьях [1], дает основной принцип нашему способу получения лимонной кислоты биохимическим путем, заключающийся в том, что интенсивное образование лимонной кислоты из сахара при помощи *Aspergillus niger* происходит только в период усвоения окисленного азота, связанного с катионом магния. Принцип нового способа стоит в полной противоположности с основным принципом способа акад. С. П. Костычева, что „образование лимонной кислоты начинается только тогда, когда прервано усвоением азота в период интенсивного роста и связанного с ним построения белков" [2].

Для организации испытания нового способа получения лимонной кислоты в заводской обстановке, необходимо было исследовать еще два момента. Во-первых, проблему стерилизации — образование лимонной кислоты в нестерильных условиях. Во-вторых, проблему многократносменного раствора, т. е. получение лимонной кислоты в максимально короткие сроки. „Технические затруднения — пишут американские авторы О. Мей и Х. Херрик [3] — сосредоточиваются около проблемы стерилизации; что проблема не мала, об этом свидетельствует тот факт, что несомненно очень немногие промышленные предприятия достигли успехов в производстве лимонной кислоты в размерах, достаточно крупных для того, чтобы заслужить внимания на рынке".

Брожение гриба на многократно-сменном растворе изучалось Бернгауером [4], Буткевичем [5] и др. Полученные ими данные устанавливают: 1) возможность использования одной пленки мицелия на 3—4 последовательно сменяемых бродильных растворах и 2) процесс кислотообразования на многократносменном растворе отдельных рас *Aspergillus niger* различен. Одни расы образуют наибольшее количество кислот на первом растворе, другие — на втором или на третьем растворе.

Характеристика кислотообразования нашей расы № 33 на многократно-сменном растворе была произведена в стерильных (в колбе) и нестерильных условиях (в плоских кюветах). После двухдневного роста мицелия на сусловой питательной смеси [1] последняя заменялась бродильным раствором следующего состава: 20% сахара, 0.32% $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 0.25% KNO_3, дестиллированная вода для колбы и водопроводная для кювет. Через каждые 4 дня бродильный раствор сменялся свежим.

Результаты анализа представлены в таблице.

Выводы

1) В нестерильных условиях выходы лимонной кислоты а протяжении 4 смен (16 дней брожения) колеблются в пределах н60—70% на потребленный сахар.

2) Метод многократной смены бродильного раствора, значительно сокращающий производственные сроки оборота ценностей (затрата сахара и возврат его в виде лимонной кислоты), полностью оправдал себя в течение 4 смен.

Условия брожения Conditions of fermentation	Бродильные растворы Fermentation solutions	Свободная кислотность в 100 см³ Free acidity per 100 cm³	Щавелевая кислота в мг Oxalic acid in mg	Лимонная кислота в г Citric acid in g	Остаток сахара в г Sugar residue in g	Потребление сахара в г Sug r consumed in g	% лимонной кислоты на потребл. сахар % of citric acid in relation to sugar consumed
Колба, стерильные условия Flask, sterile conditions .	1	1606.0	195.0	11.495	4.40	14.26	80.61
	2	1480.0	94.0	9.460	6.38	13.78	68.90
	3	1240.0	140.4	7.172	8.16	11.62	61.72
	4	1128.0	124.8	7.392	10.18	10.06	73.46
Кювета, слой 0.5 см, нестерильные условия Dish, layer 0.5 cm, unsterile conditions . . .	1 открытый (open)	391.0	31.0	2.530	6.04	12.48	20.27
	2 закрытый (closed)	1752.0	27.0	11.286	4.50	15.70	71.88
	3 „ „	1820.0	206.7	11.328	0.64	19.28	58.70
	4 „ „	1640.0	351.0	9.768	1.18	18.62	52.46
	5 „ „	1266.0	191.0	7.70	3.78	15.58	49.42
Кювета, слой 1.0 см, нестерильные условия Dish, layer 1.0 cm, unsterile conditions . . .	1 открытый (open)	310.0	36.0	1.760	9.75	8.77	20.07
	2 закрытый (closed)	1390.0	31.0	9.729	7.13	13.07	72.37
	3 „ „	1486.0	187.0	10.142	4.33	15.59	65.05
	4 „ „	1234.0	161.2	7.757	8.84	10.96	70.7
	5 „ „	744.0	70.2	2.878	9.61	9.75	24.39

3) Выход лимонной кислоты в открытых кюветах снижается в 3—3.5 раза по сравнению с закрытыми, но не герметически плотно. Очевидно, резкие различия брожения открытых и закрытых кювет создаются той разницей, которую они имеют в аэрации, теплоотдаче и испарении влаги с поверхности мицелия. В этом заключается основная причина многочисленных неудач переноса лабораторных способов, разработанных на опытах с закрытыми колбами, в заводские условия при организации процесса в открытых кюветах.

4) При многократной смене растворов в стерильных условиях кривая кислотообразования постепенно понижается; параллельно ей идет падение кривой потребления сахара. Выход лимонной кислоты колеблется в пределах 60—80% на потребленный сахар.

5) Высокие выходы лимонной кислоты в кювете со слоем 0.5 см имеют место на всех пяти растворах. Незначительное количество сахара, оставшегося в 3-м и 4-м растворах, указывает на быстроту процессов и, возможно, на частичное потребление лимонной кислоты. Очевидно, энергичное брожение в этих условиях заканчивается в 3 дня.

6) Высокие выходы лимонной кислоты в кювете со слоем в 1 см сохранились на 4 растворах, после чего выход лимонной кислоты довольно резко понизился.

Выявив активную расу *Aspergillus niger* № 33, обладающую мощной способностью превращать сахар в процессе жизнедеятельности в лимонную кислоту, мы нашли для этого процесса наиболее благоприятные условия. Полученные экспериментальные данные позволили нам предло-

жить нарождающейся лимоннокислотной промышленности СССР новый способ получения лимонной кислоты при помощи культуры *Aspergillus niger*. Реализация этого способа в индустриальном масштабе является предметом наших дальнейших исследований в области лимоннокислого брожения.

Настоящее исследование входит в план работ и исполнено в Лаборатории биохимии и физиологии растений Академии Наук (ЛАБИФР) под руководством акад. А. А. Рихтера.

Лаборатория биохимии
и физиологии растений Академии Наук.
Ленинград.

Поступило
15 VI 1934.

BIOCHEMISTRY

PRODUCTION OF CITRIC ACID BY THE FUNGUS *ASPERGILLUS NIGER*

III. PRODUCTION OF CITRIC ACID ON MANY TIMES CHANGED SOLUTIONS

By E. SOTNIKOV

(*Communicated by A. Richter, Member of the Academy, 15. VI. 1934*)

The experimental data, given in the preceeding papers (1), state the fundamental principle of this new method of citric acid production by biochemical means, namely that intense production of citric acid from sugar by *Aspergillus niger* proceeds only during the period of assimilation of oxidized nitrogen combined with a magnesium cation. The principle of this new method is in full contradiction with the fundamental principle of Kostyčev's method that 'citric acid production begins only on the cessation of nitrogen assimilation during the period of intense growth and the building up of proteins consequent' (2).

In order to be able to test this new method of citric acid production under commercial conditions, it was necessary to investigate two more problems. The first was the problem of sterilization, as citric acid is produced in unsterile conditions. Second was the problem of changing the solution many times, i. e. of obtaining citric acid in the minimum possible time. The American authors, O. May and H. Herrick, state (3): 'Technical difficulties are centred around the problem of sterilization. That it is not an easy problem is shown by the fact that undoubtedly only very few industrial enterprises have succeeded in producing citric acid in quantities sufficiently large to attract the attention of the market'.

The fermentation of the fungus on solutions many times changed has been studied by Bernhauer (4), Butkevič (5), and others. The data obtained by them establish: 1) the possibility of utilizing one mycelium film on 3—4 consecutively changed fermentation solutions and 2) the process of acid production on many times changed solutions by different strains of *Aspergillus niger* is different. Some strains produce the greatest amount of acid in the first solution, others in the second or third solution.

The characteristics of acid production by our strain No 33 in many times changed solutions were determined both under sterile conditions (in a flask) and under unsterile conditions (in flat dishes)). After a two days growth of the mycelium on nutrient synthetical medium (1), the latter was replaced by a fermentation solution of the following composition:

sugar — 20 per cent, $Mg(NO_3)_2 6H_2O$ — 0.32 per cent, and KNO_3 — 0.25 per cent, distilled water for the flask and water from the water tap for the flat dishes. Every fifth day the fermentation solution was replaced by a new one. The results of the analysis are shown in the above table (p. 545).

Conclusions

1) In unsterile conditions the citric acid yield during 4 changes (16 days of fermentation) varies within the limits of from 60 to 70 per cent of the sugar consumed.

2) The method of repeated changes of the fermentation solution, shortening considerably the duration of the industrial processes of the turnover of the products (the expenditure of sugar and its return as citric acid) has fully justified itself during these four changes.

3) The citric acid yield in open dishes shows a very marked drop of 3—3.5 times in comparison with dishes that were closed, although not hermetically. These marked differences in fermentation in open and closed dishes evidently depend on the difference in aeration, emission of heat, and evaporation of moisture off the surface of the mycelium. This is the fundamental cause of the numerous failures in transplanting laboratory methods caried out in closed flasks to industrial conditions in open vessels.

4) With repeated changes of the solution under sterile conditions the acid production curve gradually falls with a paralled drop of the curve of sugar consumed. The yield of citric acid varies within the limits of from 60 to 80 per cent of the sugar consumed.

5) High yields of citric acid is obtained in all the five solutions in open dishes when the solution is 0.5 cm thick. The small residual amounts of sugar that remained in the 3rd and 4th solutions are signs of the velocity of the processes and, possibly, of a partial consumption of the citric acid. Apparently, vigorous fermentation in such conditions ceases at the end of three days.

6) The yields of citric acid in dishes with 1 cm layers continued high for four solutions and then showed a relatively marked drop.

And so, having discovered an active strain, the *Aspergillus niger* No 33, characterized by very high powers of converting during its growth sugar into citric acid, we have then found the most favourable conditions for its growth. The experimental data obtained have allowed us to propose to the newly born citric acid industry of the USSR a new method of citric acid production by means of *Aspergillus niger* culture. The realization of this method on an industrial scale is the problem now set before us in the realm of citric acid fermentation.

The present investigation was carried out in the Laboratory of Biochemistry and Plant Physiology of the Academy of Sciences under the guidance of A. Richter, member of the Academy.

Laboratory of Biochemistry and Plant Physiology of the Academy of Sciences.
Leningrad.

Received
15. VI. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Е. Сотников. ДАН, т. III, № 4, стр. 273, 279, 1934. E. Sotnikov. C. R. Acad. Sci. URSS, v. III, No 4, p. 276, 282, 1934. [2] С. Костычев. Патент СССР, класс 120, 11, № 16661. S. Kostyčev. USSR patent, class 120, 11, No16661. [3] O. May and H. Herrick Ind. Eng. Chem., 11, 1930. [4] K. Bernhauer. Bioch. ZS., Bd. 172. H. 4—6. [5] В. Буткевичи С. Баринова. Тр. Биох. инст. пищ. и вкус. пром., т. II, вып. 5, 1932. V. Butkevič and S. Barinova. Memoirs of the Biochemical Institute of Food and Savour Industry, vol. II, No 5, 1932.

И. В. КОЖАНЧИКОВ

ГИГРОРЕГУЛЯТОРНАЯ РЕАКЦИЯ КУКОЛОК *AGROTIS* И *EPHESTIA* КАК РЕАКЦИЯ НА ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ СРЕДЫ

(*Представлено академиком С. А. Зерновым 25 VI 1934*)

Настоящее сообщение представляет собою результат исследования физиологической реакции куколок *Ephestia Kühniella* Zell. и *Agrotis segetum Schiff* на влияние влажности воздуха в условиях различных температур. Куколки исследовались с момента окукления, когда они помещались в камеры политермостата, до момента выхода imago. Бабочки, вышедшие из них, подвергались изучению на половую продукцию, причем исследование проводилось для всех особей в одних и тех же условиях некоторой средней температуры и влажности — для мельничной огневки при 24—25° C и 60% относительной влажности и для озимой совки при 20— 22° C и 75% относительной влажности. Исследование газообмена по методу Кестнера.

Исследование зависимости биологических процессов дало для мельничной огневки следующий материал:

Таблица 1. — Table 1

Влияние влажности на длительность развития (в сутках)

t°	Относительная влажность (relative humidity)								
	10—20	20—30	30—40	40—50	50—60	60—70	70—80	80—90	90—100
15	33.4 (30—40)	—	—	32 1 (29—37)	47.0 (41—53)	34.5 (27—43)	35.4 (27—48)	—	—
20	25.5 (25—30)	18.0 (17—20)	15.2 (14—18)	17.5 (15—21)	17.2 (14—21)	—	—	14.0 (13—15)	19.0 (18—21)
25	12.1 (10—14)	—	—	10.0 (7—11)	9.8 (6—13)	9.5 (6—13)	10.4 (9—13)	11.0 (10—12)	13.1 (11—15)
30	13 6 (12—15)	11.0 (9—14)	—	—	7.5 (7—8)	8.8 (5—11)	10.2 (8—11)	10.0 (9—11)	10.0 (9—13)

Таблица 2. — Table 2

Влияние влажности на вымирание куколок (в % от общего количества)

t°	Относительная влажность (relative humidity)								
	10—20	20—30	30—40	40—50	50—60	60—70	70—80	80—90	90—100
15	78.0	—	—	40.5	53.3	55.8	50.0	—	—
20	45.0	67.7	47.5	50.0	—	5.5	—	68.0	—
25	75.0	—	—	15.3	23.3	17.0	65.5	60.0	—
30	—	82.5	—	—	72.8	12.5	74.1	72.0	—

Таблица 3. — Table 3

Влияние влажности на половую продукцию взрослой фазы (количество яиц в среднем на одну самку)

t°	Относительная влажность (relative humidity)								
	10—20	20—30	30—40	40—50	50—60	60—70	70—80	80—90	90—100
15	0.0	—	—	147 (0—318)	—	105 (0—222)	95 (0—245)	112 (0—287)	—
20	16 (8—43)	14 (12—17)	28 (0—93)	56 (0—228)	167 (0—378)	—	—	96 (0—189)	177 (0—241)
25	0.0	—	—	134 (0—288)	88 (0—262)	108 (0—274)	122 (0—426)	215 (0—450)	231 (0—377)
30	0.0	0.0	—	0.0	—	122 (0—420)	88 (0—256)	89 (32—86)	—

Эти материалы свидетельствуют о том, что в пределах температур 15—30° С влияние влажности на развивающиеся куколки сказывается по линии сокращения срока развития по мере движения от низких и высоких влажностей к средним, а также в уменьшении смертности и увеличении половой продукции. Это особенно заметно в случае средних температур. Низкие влажности оказывают более сильное влияние. По мере движения от низких температур к высоким для количеств продуцируемых насекомым яиц заметно смещение оптимума влажности от низких влажностей (40—50%) к высоким (70—80). В случае скорости развития это заметно слабо, а в отношении вымирания совершенно не выражено.

Для озимой совки аналогичный материал сведен в следующие таблички:

Таблица 4. — Table 4

Длительность развития

t°	Относительная влажность: (relative humidity)						
	30—40	40—50	50—60	60—70	70—80	80—90	90—100%
20	24.0 (21—25)	23.2 (20—26)	20.9 (17—31)	—	25.5 (22—30)	21.9 (18—29)	25.3 (20—29)
25	15.0 (14—16)	17.0 (13—19)	14.5 (13—20)	15.4 (13—18)	15 6 (12—18)	16 2 (16—18)	14.7 (12—17)
30	—	11.8 (11—14)	12.0 (19—13)	11.5 (7—13)	10.5 (9—13)	13.0 (11—15)	13.3 (12—15)

Таблица 5. — Table 5

Вымирание

t°	Относительная влажность (relative humidity)						
	30—40	40—50	50—60	60—70	70—80	80—90	90—100
20	Около 100	7.3	11.4	—	12.0	21.2	0.0
25	91.0	18.0	0.0	6.4	10.9	13.0	10.0
30	100.0	23.1	8.3	—	—	14.3	52.0

Таблица 6. — Table 6

Половая продукция

t°	Относительная влажность (relative humidity)						
	30—40	40—50	50—60	60—70	70—80	80—90	90—100
20	121 (5—41)	211 (0—415)	297 (0—1081)	—	841 (0—1891)	613 (0—1863)	503 (0—16)
25	40 (0—82)	379 (0—1650)	—	276(?) (0—756)	514 (0—1169)	582 (0—1619)	782 (0—819)
30	—	211 (0—355)	171 (22—294)	125 (0—700)	—	377 (0—747)	30 (0—185)

Эти данные говорят, что влияние влажности на развитие куколок озимой совки иное. Изменения в скорости развития не наблюдается. Колебания носят нестойкий характер, который не может быть связан с влиянием влажности. Это же может быть указано и по отношению к вымиранию, с той лишь разницей, что крайняя сухость 35% дает резкое повышение гибели насекомых сразу. Лишь в отношении половой продукции может быть уловлена разница в стойком повышении количеств продуцируемых яиц при движении к влажностям в 70—80%.

Исследования водного обмена и энергетических процессов для обоих взятых видов дают следующий материал. Для мельничной огневки:

Таблица 7. — Table 7

t°	Расход энергии в мал. кал. (loss of energy in small cal.)			Потеря воды в мг (loss of water in mg):					
				метаболической (metabolic)			протоплазматической (protoplasmic)		
	35%	60%	80%	35%	60%	80%	35%	60%	80%
15	5084	1083	2641	347	159	338	0.0	0.0	79
20	1456	908	2352	201	133	347	0.0	83	0.0
25	1133	797	1549	165	117	126	41	118	0.0
30	2250	564	862	329	73	126	454	95	47

В этой табличке приведены суммы расхода на 1 г живого веса за все куколочное развитие при той или иной влажности. Расход энергии вычислен по средним цифрам для углекислоты, принимая 1. $см^3$ газа эквивалентным 5.3 мал. кал.; вычисление расхода воды сделано из расчета 1 $см^3$ CO_2 пропорциональным 0.78 мг метаболической воды. Разность между потерянной и метаболической водой дает потерю воды протоплазмы.

Эти данные показывают, что область 60% влажности для всех температур характеризуется наименьшим общим количеством, теряемым насекомым в процессе развития энергии. При том условия эти характеризуются умеренной потерей метаболической воды и отсутствием потери воды протоплазмы в случае низких температур и умеренной ее потерей в случае высоких. Отклонение среды в отношении влажности от этих условий приводит к повышению степени окислительного процесса, и в связи с этим наблюдается весьма большой расход энергии и метаболической воды. Это особенно касается низких влажностей, где эта вода компенсирует потерю организма путем испарения. Какова роль, при этом, повышения окислительного процесса при высоких влажностях, пока понять трудно.

Сопоставление исследования биологических моментов и физиологии показывает, что области повышенной смертности для мельничной огневки характеризуются или повышенным расходом энергии в связи с регуляторной деятельностью организма (15 С и 35% отн. вл.), или чрезмерными потерями протоплазматической воды (30, 35° С и 35% отн. вл.).

Аналогичное исследование физиологических процессов в отношении озимой совки показало несколько иное течение их.

Таблица 8. — Table 8

t°	Расход энергии в мал. кал. (loss of energy in small cal.)			Потеря воды в мг (loss of water in mg):					
				метаболической (metabolic)			протоплазматической (protoplasmic)		
	35%	55%	80%	35%	55%	80%	35%	55%	80%
15	1153	1959	1103	158	255	151	40	0,4	83
20	951	1304	487	130	169	65	115	54	0.0
25	758	807	699	98	110	83	104	245	145
30	761	355	414	106	51	56	252	396	67

Количества расходуемой энергии мало разнятся по приведенным цифрам в связи с влажностями; наблюдается лишь изменение в связи

с температурой (терморегуляторная реакция). Изменения же метаболической воды также мало характерны, но изменения в потере протоплазматической воды весьма характерны. Все комбинации высокой смертности дают в отношении протоплазматической воды значительный ее расход; он несколько снижен лишь в тех условиях (15° С и 35% отн. вл.), где наблюдается значительное количество метаболической воды в связи с повышением окислительного процесса при понижении температуры. Прочие комбинации (все условия при 35% отн. вл. и 25° и 30° С при 55%) характерны высокими величинами потерь протоплазматической воды.

Таким образом в отношении озимой совки собственно регуляторного механизма по отношению к влажности мы не находим. Процессы текут более или менее нормально в тех условиях влажности, которые не влияют иссушающе на куколку, имеется лишь известная компенсаторность в случае низких температур, где область жизненных влажностей несколько расширяется, в силу повышения расхода энергии и образования воды в связи с терморегуляцией. Жизненная граница влажности определяется началом усиленной потери воды протоплазмы насекомого.

Таким образом, различия в отношении к влажности этих объектов весьма велики. Ксерофильный вид — мельничная огневка — дает хорошо выработанную гигрорегуляторную реакцию, выражающуюся через степень окислительного процесса, гигрофильный вид — озимая совка (куколки нормально в почве) — не имеет развитой гигрорегуляторной реакции, имеется лишь известная компенсация, весьма неполная, в случае низких температур.

Лаборатория экологии насекомых
Всесоюзного института защиты растений
Сельскохозяйственной академии им. Ленина
Ленинград.

Поступило
13 VI 1934.

ZOOLOGY

WATER BALANCE OF THE PUPAE OF *AGROTIS* AND *EPHESTIA* AS A REACTION TO THE HUMIDITY OF THE ENVIRONMENT

By I. KOŽANČIKOV

(*Communicated by S. Zernov, Member of the Academy, 25. VI. 1934*)

The present paper is a summary of results obtained by the investigation of the physiological reactions of the pupae of *Ephestia kühniella* Zell. and *Agrotis segetum* Schiff. to the humidity of the air. The investigation was performed in polythermostats, the development of the pupae being influenced by the temperature and humidity of the air just from the pupation to emergence.

The egg production of all the female moths emerged from the pupae under experiment was investigated under the same conditions, that is; 24—25° C and 60% relative humidity for *Ephestia* and 20—22° C and 75% relative humidity for *Agrotis*. The investigation of the metabolism was by the Kestner's analytic method.

The results of the investigation of the biological reactions of the *Ephestia* pupae are given in the tables: 1—for the duration of the development (in days), 2 — for the mortality (in per cent), and 3 — for the total egg production (per female). These figures show that the influence of the humidity of the air upon the pupae in the range of temperatures about 15—30° C is expressed: 1) in shortening the periods of the development at

humidities of 50—60 per cent and 2) in the decrease of the mortality and the increase of the sexual production at the same humidities.

These changes are most noticeable at moderate temperatures, the low humidities influencing these reactions more profoundly than the high ones.

Analogous data are given for the *Argotis* pupae in tables 4, 5, and 6.

These data, however, show that the influence of the humidity on this insect is quite another. There is no effect on the biological reaction within the interval from 100 to 45% of relative humidity. It is impossible to connect some unimportant changes in numbers with the different humidities of this range. Only the lowest humidities give some evident changes and as the case is they are very strong ones.

The optimal conditions of humidity seem to be much extended for *Agrotis* pupae.

The investigation on the loss of energy and the water balance of the developing pupae in different combinations to temperature and relative humidity explain these results as follows. Table 7 shows the figures for the loss of energy, metabolic water, and protoplasmic water at different temperatures and humidities.

The calculations were made for the whole period of the pupal development on 1 g of the weight. The loss of energy and metabolic water is based on the figures for CO_2 considering 1 cm^3 of the gas to be equivalent to 5.3 small calories of energy and 0.78 mg of metabolic water. The ference between the observed figures in the loss of the water and the calculated ones for the metabolic water (mentioned above) gives the loss of the protoplasmic water.

These make it clear that at 60% of relative humidity (in all the investigated temperatures) the loss of protoplasmic water takes place only at high temperatures. At low humidities the oxidation is increased in order to compensate the evaporation of the insect body; it leads to an increased loss of energy.

The following result can be obtained in comparing the biological data with the physiological figures. The increased loss of energy as well as protoplasmic water is connected with the zones of high mortality. An analogous investigation of the metabolism of *Agrotis* pupae, which is represented in table 8, shows a diffeaent teection nf this inseer ro humidity.

There is no noticeable increase in loss of energy and production of metabolic water in relation to the humidities, though the loss of protoplasmic water is very high under these conditions. The high mortality of the pupae is to be found throughout these combinations of relative humidity and temperatures.

Contrary to the pupae of *Ephestia* no regulation of the water balance has been found in the *Agrotis* pupae. The vital limit of humidity for the latter is determined by the commencement of strong evaporation of protoplasmic water. This limit for the *Ephestia* is removed to the lowest humidities by the regulation of the water balance.

This difference in the water balance regulation of the pupae is probably due to the natural conditions of their development.

Institute for Plant Protection
of the Lenin Agricultural Academy.
Oecological Laboratory.
Leningrad.

Received
13. VI. 1934.